SYNTHESE UND DERIVATISIERUNG VON WASSERLÖSLICHEN, KOMPLEX-BILDENDEN POLYMEREN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Weingärtner
aus Lübbecke

1980

1979

SYNTHESE UND DERIVATISIERUNG VON WASSERLÖSLICHEN, KOMPLEX-BILDENDEN POLYMEREN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Weingärtner
aus Lübbecke

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1979

Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Voelter

ABSTRACT

WEINGÄRTNER, Karl

Synthese und Derivatisierung von wasserlöslichen, komplexbildenden Polymeren

Die polymeren Komplexbildner werden sowohl durch Polymerisation von Monomeren mit Komplexbildungseigenschaften als auch durch polymeranaloge Umsetzungen von funktionellen Polymeren mit niedermolekularen Komplexbildnern dargestellt.

Polyvinylamin zeigt keine ausgeprägte Selektivität bei der Metallkomplexierung. Durch Umsetzung zur Poly(ethylenaminodiessigsäure) ist eine beachtliche Selektivität für Kupfer zu erzielen. Die Derivatisierung mit N-Methylisothiocyanat liefert einen polymeren N-Methylthioharnstoff mit guter Selektivität für Edelmetalle. Mit Pyridin-2-aldehyd reagiert Polyvinylamin zum polymeren Pyridin-2-aldimin, welches bevorzugt Eisen(II) komplexiert. Polyvinylphosphonsäure zeigt bei den meisten Metallen hohe Beladungskapazitäten aber keine Selektivität für ein einzelnes Metall oder eine bestimmte Gruppe von Metallen. Das Copolymerisat von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff komplexiert bevorzugt Uran.

Durch Protolyse kann Kupfer quantitativ vom Polyvinylamin gespalten werden. Die elektrolytische Regenerierung der beladenen Polymere verläuft nur beim Cadmium-Komplex der Polyvinylphosphonsäure quantitativ.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von April 1977 bis Juni 1979 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer danke ich für die Stellung des Themas, seine großzügige Unterstützung und das rege Interesse an meiner Arbeit.

MEINEN ELTERN

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Polymere Komplexbildner	3
3.	Ultrafiltration	4
4.	Komplexierung in homogener Phase	5
4.1.	Komplexbildung	5
4.2.	Beladungskurven	6
4.3.	Stabilität der Komplexe	7
5.	Regenerierung der Komplexbildner	8
5.1.	Abspaltung der Metalle durch Protolyse	8
5.2.	Regenerierung durch Umkomplexierung	9
5.3.	Abspaltung der Metalle durch Elektrolyse	9
6.	Polymeranaloge Umsetzungen	12
7.	Polymeranalytik	13
7.1.	Infrarot-Spektroskopie	13
7.2.	NMR-Spektroskopie	14
8.	Polyvinylphosphonsäure	14
8.1.	Synthese und Charakterisierung	14
8.2.	Metallanalysen	18
8.2.1.	Actinidenbestimmung	18
8.2.2.	Praseodymbestimmung durch Atomabsorption	19
8.3.	Beladungsversuche	20
8.4.	Versuche zur Regenerierung des Komplexbildners	24

9.	Polyvinylphosphonsäure-monomethylester	26
9.1.	Synthese und Charakterisierung	26
9.2.	Beladungsversuche mit Kupfer und Cadmium	28
10.	Polyvinylamin und Derivate	29
10.1.	Polyvinylamin	29
10.1.1.	Synthese und Charakterisierung	29
10.1.2.	Beladungsversuche	31
10.1.3.	Versuche zur Regenerierung des Komplexbildners	31
10.2.	Poly(ethylenaminodiessigsäure)	33
10.2.1.	Synthese und Charakterisierung	33
10.2.2.	Beladungsversuche	34
10.3.	Poly(ethylen-N-methylthioharnstoff)	35
10.3.1.	Synthese und Charakterisierung	35
10.3.2.	Beladungsversuche	36
10.3.3.	Quecksilber-Abspaltung durch Elektrolyse	37
10.4.	Poly(2-pyridal-ethylenimin)	37
10.4.1.	Synthese und Charakterisierung	37
10.4.2.	Eisen-Komplexe	39
10.4.2.1.	Komplexierungseigenschaften von Eisen(II) und Eisen(III) im polymeren Diimin-System	39
10.4.2.2.	Magnetische Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe	39
10.4.2.3.	Spektroskopische Eigenschaften der Eisen-Komplexe	41
10.4.2.4.	Strukturvorschlag	42
10.4.3.	Beladungsversuche	43

11.	Copolymerisation von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff	44
11.1.	Synthese und Charakterisierung	44
11.2.	Beladungsversuche	45
12.	Diskussion der Ergebnisse	50
13.	Angaben zu den Experimenten	52
13.1.	Geräte	52
13.2.	Reagenzien	53
13.3.	Analysen	53
13.4.	Arbeitsvorschriften	55
14.	Zusammenfassung	84
15.	Literaturverzeichnis	86

Abkürzungen

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

AAS	Atomabsorption
ÄDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
AIBN	2,2-Azodiisobutyronitril
CDI	N.N'-Carbonyl-diimidazol
d	Dublett
DMF	Dimethylformamid
IR	Infrarot
m	Multiplett
NMR	Magnetische Kernresonanz
ppm	parts per million
PVAm	Polyvinylamin
PVAm-HCl	Polyvinylaminhydrochlorid
PVAm-diac	Poly(ethylenaminodiessigsäure)
PVAm-th	Poly(ethylen-N-methylthioharnstoff)
PVAm-py	Poly(2-pyridal-ethylenimin)
PVPS	Polyvinylphosphonsäure
PVPS-me	Polyvinylphosphonsäure-monomethylester
TMS	Tetramethylsilan
s	Singulett

1. Einleitung

Das Auffinden stark erhöhter Cadmium- und Quecksilbergehalte in den Küstengewässern Japans, die zu zahlreichen chronischen Vergiftungen führten (1,36), hat in besonderem Maße den Blick der Öffentlichkeit auf die Gefahren gelenkt, die sich aus dem Vorhandensein von Schwermetallen in unseren Wasserversorgungssystemen ergeben können. Schwermetalle sind toxisch für den biologischen Bestand der Gewässer, störend bei der Wasseraufbereitung, und sie führen zu latenten oder sogar akuten Gesundheitsschädigungen im menschlichen Organismus. Dabei ist neben der Häufigkeit seines Vorkommens aus natürlichen und zivilisatorischen Quellen insbesondere die Verfügbarkeit eines Metalls für die mögliche Giftwirkung von Bedeutung. Unter den Schwermetallen sind dies vorrangig Quecksilber, Cadmium und Blei (2,37-39).

Da die Schwermetallverunreinigungen im Gegensatz zu den meisten organischen Schadstoffen durch natürliche Prozesse in den Gewässern nicht mehr abbaubar sind, müssen Technologien entwickelt werden, um die in den Abwässern gelösten Metalle weitestgehend dem Biosystem zu entziehen. Gelingt es ferner die Metalle selektiv anzureichern und abzutrennen, ist eine wirtschaftliche Wiederaufbereitung zum Zwecke der Rohstoffgewinnung möglich.

Gute Leistungen erbringen in dieser Hinsicht die schon länger bekannten Austauscherharze. Dieses Verfahren gestattet vielfach neben einer quantitativen auch eine begrenzt selektive Abtrennung von Schwermetallen (3-6,40,41). Das Arbeiten in heterogener Phase erschwert jedoch die Anwendung dieses Verfahrens in großtechnischem Maßstab.

E. Bayer und Mitarbeitern (7-16) gelang es, wasserlösliche polymere Komplexbildner mit beachtlicher Selektivität für

einige wenige Metalle darzustellen. Diese Komplexbildner liefern in Verbindung mit der Ultrafiltration die Grundlage der Anreicherung und Abtrennung von in Wasser gelösten Metallionen. Das in homogener Phase arbeitende kontinuierliche Anreicherungsverfahren gestattet in kurzer Zeit beachtliche Anreicherung bzw. Trennung von Metallen auf sehr umweltfreundliche Art.

Zahlreiche Versuche im Labormaßstab haben gezeigt, daß der wirtschaftliche Einsatz dieses Anreicherungsverfahrens sowohl von der Brauchbarkeit des Komplexbildners als auch von der Qualität der zur Ultrafiltration benötigten Flachmembranen abhängt. Die Verwendung im stark sauren Bereich ist vielfach eine Grundbedingung, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur von wenigen Membrantypen annähernd erfüllt wird. Ferner sind die Membranen der Strahlenbelastung bei der Aufarbeitung von Actinidenlösungen oft nur unzureichend gewachsen, so daß bedingt durch Strukturveränderungen in der Membranhaut die Separierung unbefriedigend verläuft.

Das Membransymposium in Tübingen (17) verdeutlichte jedoch die immensen Forschungsaktivitäten im Bereich der Membranstofftrennprozesse, und die für ein Problem maßgeschneiderte Flachmembran wird sicherlich bald dem Entwicklungsstadium entwachsen sein.

Selektiv wirkende polymere Komplexbildner in Verbindung mit speziellen Membranen eröffnen dann die Möglichkeit der großtechnischen Anwendung des in homogener Phase arbeitenden Anreicherungsverfahrens.

In dieser Arbeit soll versucht werden, wasserlösliche Polymere mit selektiven Ankergruppen und ihre Metallkomplexe darzustellen. Ferner soll untersucht werden, ob die komplexierten Metalle ohne entscheidende Strukturveränderungen am Polymer wieder abzuspalten sind.

2. Polymere Komplexbildner

Trotz intensiver Bemühungen ist es bis heute nicht gelungen, organische Komplexbildner darzustellen, die nur ein Ion selektiv binden. Durch das Einfügen spezifischer Fällungsreagenzien als metallselektive Ankergruppen in das Harzgerüst sind nur Austauscherharze mit allgemeiner Selektivität für Schwermetalle, die in Richtung fallender Komplexbildungstendenz dieser Ionen abnimmt, zu erreichen. Diese Allgemeinselektivität gegenüber komplexbildenden Metallionen kann jedoch durch wahlweise Abwandlung der Reaktionsbedingungen so kräftig abgestuft werden, daß sie zur spezifischen Metallkomplexierung ausgenutzt werden kann (3).

E. Bayer und Mitarbeiter (18-22) untersuchten die spezifischen Metallanreicherungen in der belebten Natur und lieferten mit diesen Arbeiten wertvolle Erkenntnisse zur hochselektiven Komplexierung von Schwermetallen. Danach können nur durch den sterischen Bau des Komplexbildners oder besondere Bindungsverhältnisse bei der Chelatbildung spezifische Anreicherungen erzielt werden. So wird Eisen in den Eisen(II)-Komplexen der Pyridin-2-aldimine unter Ausbildung eines quasiaromatischen Fünfring-Metall-Chelates gebunden (4).

Neben der gewünschten hohen Spezifität bei der Komplexierung sind an das Polymer noch folgende Grundbedingungen zu stellen:

- Wasserlöslichkeit des Polymers und seiner Metallkomplexe im relevanten pH-Bereich
- eine möglichst große Zahl funktioneller Gruppen des Komplexbildners
- genügend hohes Molekulargewicht

Die Wasserlöslichkeit ist insbesondere durch eine bestimmte Zahl hydrophiler Gruppen zu erreichen.
Gewünschte funktionelle Gruppen können entweder direkt durch Polymerisation entsprechender Monomere in den Polymerstrang eingebaut oder durch nachträgliche Derivatisierung eingeführt werden.
Ein genügend hohes Molekulargewicht läßt sich in bestimmten Grenzen durch Variation der Polymerisationsbedingungen erreichen. Um eine möglichst hohe Durchflußrate bei der Ultrafiltration zu erreichen, sollen die Molekulargewichte größer als 10^4 sein, da die Ausschlußgrenze der benutzten Membranen bei 10^4 liegt.

3. Ultrafiltration mit Flachmembranen

Die Ultrafiltration ist ein Verfahren zur Stofftrennung mit Hilfe von semipermeablen Membranen. Bei einem angelegten äußeren Druck von 2-5 bar passiert das Lösungsmittel die Membran, während die gelösten Teilchen mit hohem Molekulargewicht bei entsprechend kleiner Porenweite der Membran quantitativ zurückgehalten werden.

Als optimal hinsichtlich langer Lebensdauer, hoher Konstanz der Trenneigenschaften und großer Filtrationsstromdichten erwiesen sich asymmetrische Membranen aus Polyamiden. Die asymmetrische Membranstruktur besteht aus einer 0.1 bis 2μm starken Trennschicht und aus einer hochporösen Unterstruktur als Stütze der Trennschicht. Während die Trennschicht die selektiven Eigenschaften bestimmt, läßt die Unterstruktur alle Teilchen ohne nennenswerten hydrodynamischen Widerstand passieren.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ultrafiltrationen wurden AMICON Ultrafiltrationsgeräte mit Diaflo-Membranen eingesetzt.

Die Ultrafiltrationseinheit besteht aus einer Ultrafiltrationszelle mit Membran, einem Vorratsgefäß und einer Druckquelle. Durch die Zwischenschaltung eines Selektors kann kontinuierlich ultrafiltriert werden, d.h. die Zuführung der Flüssigkeit findet entsprechend der Elutionsrate statt.

4. Komplexierung in homogener Phase

4.1. Komplexbildung

Makromolekulare Liganden, die sich durch eine ausgedehnte Kettenstruktur auszeichnen, nehmen in verdünnten Lösungen die Form statistischer Knäuel an (23). Die Kettenbeweglichkeit der Moleküle infolge der Mikro- und Makro-Brownschen Bewegung kann nun Gestalt und Verflechtung dieser Knäuel in Richtung der jeweiligen statistischen Wahrscheinlichkeit beeinflussen. Da die Makromoleküle in den Knäueln stark solvatisiert sind, also im Innern beträchtliche Mengen an eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen enthalten, die sogar als schwach gebunden angesehen werden können (24), sind Diffusionsvorgänge des Lösungsmittels für den Transport der Metallionen und damit für eine eventuelle Komplexierung von größter Bedeutung. Entscheidend für das Zustandekommen einer Komplexverbindung sind dann Ligandenaustauschreaktionen an der Solvathülle der Metallionen durch die zur Koordination geeigneten Monomereinheiten der polymeren Liganden. Bei ausreichender Wechselwirkungsenergie Metallion-Monomereinheit wird die Komplexbildung allein von der Diffusion der solvatisierten Metallionen in die Knäuel und den Austauschgeschwindigkeiten an der Solvathülle abhängen. Diese beiden Prozesse sind sehr konzentrations- und temperaturabhängig. Daraus läßt sich zwanglos ableiten, daß insbesondere die Vorgänge bei der stufenweisen Komplexbildung mit einzähnigen Liganden keinesfalls auf die Monomereinheiten makromolekularer Liganden übertragen werden können.

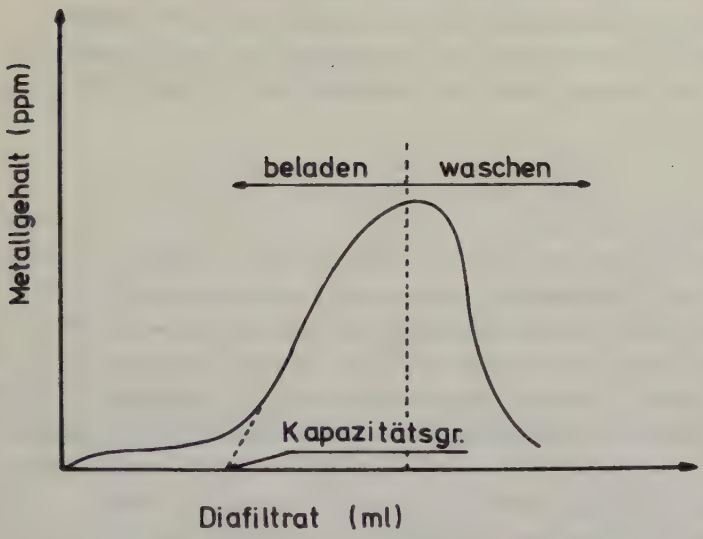
4.2. Beladungskurven

Zur Beladung der polymeren Komplexbildner mit Metallen wird die Ultrafiltrations-Zelle mit einer definierten Menge an gelöstem Polymer beschickt und aus dem Vorratsbehälter kontinuierlich Metallsalzlösung bekannter Konzentration zugetropft. Die Polymerkonzentration in der Zelle bleibt dabei unverändert. In dem Maße wie das Diafiltrat die Membran passiert, fließt neue Metallsalzlösung aus dem Vorratsbehälter nach. Das Diafiltrat wird fraktioniert gesammelt und der Metallgehalt pro Fraktion durch Atomabsorption bestimmt.

Wie Versuche gezeigt haben, erfolgt die Komplexierung der zutropfenden Metallionen so rasch, daß in der durch diese Versuchsanordnung und die Durchflußrate der eingesetzten Membran bedingten kurzen Kontaktzeit quantitative Komplexierung möglich ist. Die verwendeten Membranen haben eine Filtrationsfläche von 170 cm^2. Bei einer Polymerkonzentration von 100 mg/300 ml Wasser und einem Arbeitsdruck von 2.5 bar beträgt die Durchflußrate 400 bis 500 ml/h.

Trägt man die Metallsalzkonzentration im Ultrafiltrat als Funktion des Ultrafiltrationsvolumens auf, so erhält man die Beladungskurve der Komplexbildung. Aus dem Kurvenverlauf sind Rückschlüsse auf den quantitativen Verlauf der Komplexierung möglich. Ein mehr oder minder steiler Anstieg im Kurververlauf markiert die Kapazitätsgrenze des eingesetzten Polymers. Es ist daher in vielen Fällen möglich, mit Hilfe der Beladungskurve die Kapazität des Polymers recht zuverlässig auch graphisch zu bestimmen. Zur genauen Bestimmung der Kapazität wird das beladene Polymer gewaschen und mittels Atomabsorption der Metallgehalt der getrockneten Probe bestimmt.

Abb. 1: Beladungskurve der Komplexbildung



4.3. Stabilität der Komplexe

Die Stabilität der Komplexverbindung ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, von denen die Bindungsart zwischen Zentralatom und den Liganden sowie die Zähnigkeit der letzteren die ausschlaggebendsten sind.

Die Komplexverbindungen dissoziieren in Lösung sehr stark in Komplex- und Gegenion. Aber auch das Komplexion unterliegt einer weiteren Dissoziation in Zentralion und Liganden. Diese Dissoziation ist um so schwächer, je größer die Stabilität des Komplexes ist. Das sich einstellende Gleichgewicht ist im Massenwirkungsgesetz zusammengefaßt. Die hieraus resultierende Konstante K wird Stabilitäts- oder Komplexbildungskonstante genannt. Ihre Größe ist ein Maß für die Stabilität der Komplexverbindung. Der Kehrwert 1/K ergibt die Dissoziationskonstante.

Wenn der Ligand bei der Komplexbildung ein Elektronenpaar ganz oder teilweise zur Verfügung stellt, ist seine Tendenz zur Bindungsbildung um so größer, je stärker sein Basencharakter ist. Die Basizität wird durch das thermodynamische Gleichgewicht eines Elektronendonators mit einem H^+-Ion charakterisiert:

$$L_B H \rightleftharpoons L_B^- + H^+$$

Es ist nun leicht ersichtlich, daß von der Ligandenbasizität gesehen hohe pH-Werte die Komplexierung begünstigen. Da allerdings viele Metalle bereits bei einem pH-Wert von 6-7 schwerlösliche Hydroxide bilden, sind dem pH hier Grenzen gesetzt. Ferner ist der Fällungsbereich des polymeren Komplexbildners zu beachten. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ergibt sich für die Komplexierung in homogener Phase ein optimaler pH-Bereich von 2.5-6. In einzelnen Fällen, wie z.B. die Cadmium-Komplexierung mit Polyvinylphosphonsäure, ist auch noch ein pH-Wert von 8 möglich.

5. Regenerierung der Komplexbildner

Der wiederholte Einsatz polymerer Komplexbildner setzt eine quantitative Metallabspaltung ohne nennenswerte Kapazitätseinbuße voraus. Diese Regenerierung kann erreicht werden durch:

- Protolyse
- Umkomplexierung mittels stärkerer Komplexbildner oder
- Elektrolyse

5.1. Abspaltung der Metalle durch Protolyse

Erfolgt die Beladung nicht ausschließlich im stark sauren Bereich, so wird insbesondere bei ausgeprägt basisch re-

agierenden Liganden die Regenerierung durch Protolyse bevorzugt. Die erforderliche Deprotonierung wird durch anschließende pH-Konditionierung erreicht. Da die eingesetzten Membranen Säurebelastungen nur bis pH 1 erlauben, erfolgt die saure Regenerierung ausschließlich bei pH 2.

5.2. Regenerierung durch Umkomplexierung

Wird den polymeren Komplexen ein stärkerer monomerer Komplexbildner wie z.B. ÄDTA zugesetzt, kann das Metall über die Ultrafiltration ausgewaschen werden. Obwohl die Umkomplexierung ein sehr schonendes Regenerierungsverfahren darstellt, scheitert ihr Einsatz vielfach am ungenügenden Regenerierungseffekt des zugesetzten Komplexbildners. Ferner ist zur Wiedergewinnung des abgetrennten Metalls eine weitere Reinigung erforderlich.

5.3. Abspaltung der Metalle durch Elektrolyse (25,26)

Die sehr aufwendige elektrolytische Reinigung wird sicherlich nur wenigen Fällen (Gewinnung hochreiner Metalle) vorbehalten bleiben.

Bei der Elektrolyse erfolgt Abscheidung des Metalls aus seiner Salzlösung der Konzentration c, wenn die Kathode das Potential aufweist, welches das abzuscheidende Metall in der Lösung dieser Konzentration c zeigt. Da mit der Abscheidung sich die Konzentration c ändert, muß zur quantitativen Abscheidung auch das Potential laufend geändert werden. Das Potential, welches ein Metall in der Lösung seines Salzes der Konzentration c_m hat, wenn dieses von der Ionenkonzentration nicht sehr verschieden ist, zeigt bei Raumtemperatur:

$$E_m = E_m^o + \frac{0.059}{n} \log c_m$$

Da die vorausgesetzte Reversibilität vielfach nicht vorhanden ist, muß zur Überwindung besonderer Widerstände η_m ein höheres Potential angelegt werden. Das Abscheidungspotential beträgt dann:

$$E_m = E_m^o + \frac{0.059}{n} \log c_m - \eta_m$$

Für eine quantitative Abscheidung (also $c_m = 0$) wäre ein Potential von unendlich nötig. Deswegen gilt ein Metall als quantitativ abgeschieden, wenn seine Konzentration in der Lösung kleiner als 10^{-6} ist. Die Metallabscheidung wäre dann bei einem Potential von:

$$E_{mo} = E_m^o + \frac{0.059}{n} \log 10^{-6} - \eta_m$$

$$E_{mo} = E_m^o - \frac{0.348}{n} - \eta_m$$

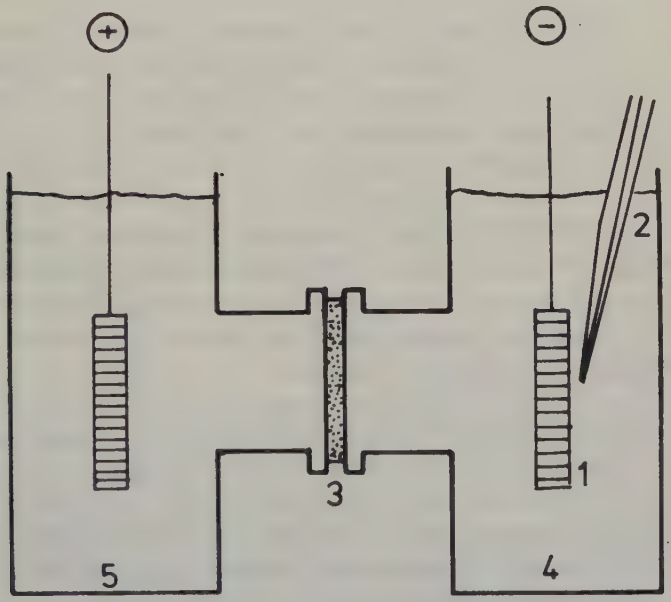
beendet. Die Differenz zwischen E_{mo} und E_m beschreibt die "Fällungszone", also jenen Potentialbereich, in dem die Metallabscheidung erfolgt.

Für die quantitative Metallabscheidung spielt die relative Lage der Fällungszone gegenüber dem Potential der Wasserstoffabscheidung eine entscheidende Rolle. Quantitative Metallabscheidung ist möglich, wenn das Potential die Fällungszone durchschreitet bevor es E_H erreicht. Liegt E_H mitten in der Fällungszone, werden die ersten Anteile des Metalls ohne, die letzten mit Wasserstoffentwicklung abgeschieden. Allerdings ist in diesem Falle quantitative Metallabscheidung nur bei entsprechender Erhöhung der Stromdichte möglich.

Frühere Versuche haben gezeigt, daß ab einer bestimmten Stromdichte der Komplexbildner bei der Elektrolyse teilweise oder ganz oxidativ zerstört wird (12). Um dieses zu

verhindern werden Anoden- und Kathodenraum mittels einer Ionenaustauschermembran[+] getrennt.

Abb. 2: Elektrolyse mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum



1) Pt-Netzelektroden; 2) ges. Kalomelelektrode; 3) Ionenaustauschermembran; 4) Leitsalz + Polymer; 5) nur Leitsalz

---

[+] Ich danke der Fa. Berghof für die kostenlose Überlassung der Ionenaustauschermembranen

6. Polymeranaloge Umsetzungen

Führt man eine chemische Umsetzung an einem Polymer in der Weise aus, daß kein erkennbarer Abbau eintritt, also der Polymerisationsgrad vor und nach der Reaktion der gleiche ist, so liegt eine polymeranaloge Umsetzung vor.

Da die reaktiven Gruppen an Polymeren weniger frei beweglich sind, und die linearen Makromoleküle in der Lösung immer in mehr oder weniger stark geknäulter Form vorliegen, spielen statistische und sterische Faktoren bei polymeranalogen Umsetzungen eine wichtige Rolle und bestimmen weitgehend den erreichbaren Umsatz (27). Dieses gilt besonders für solche Reaktionen, an denen jeweils zwei benachbarte Gruppen des Makromoleküls an der Umsetzung mit dem Reagenz beteiligt sind. Nach Berechnungen von Flory ist aus statistischen Gründen hier nur ein maximaler Umsatz von 86.5 % der Theorie möglich (28,29).

Vergleichbare Bedingungen liegen bei der Komplexierung von Metallionen mit linearen oder verzweigten Polymeren vor. Benachbarte Gruppen bilden mit den Metallionen Ringe unterschiedlicher Größe und Stabilität. An der Komplexbildung nicht beteiligte Gruppen mindern nicht nur direkt die Kapazität, sondern beeinflussen in besonderem Maße bei Polyelektrolyten durch Abschirmeffekte das Komplexierungsverhalten der übrigen Gruppen (30-34).

Grundsätzlich können auch Gruppen verschiedener Polymerstränge an der Komplexbildung beteiligt sein. Allerdings bewirken solche intermolekularen Komplexierungen stets Vernetzungen, die die Löslichkeit des Polymerkomplexes beeinträchtigen.

7. Polymeranalytik (35)

Makromolekulare Stoffe sind bekanntlich nicht rein und einheitlich im Sinne der klassischen Chemie; sie sind polymerhomologe Gemische. Zu ihrer Identifizierung genügt deshalb nicht die Angabe einer kleinen Anzahl von Stoffkonstanten wie z.B. Schmelzpunkt, Dichte oder Brechungsindex. Diese Angaben sind nur für chemisch einheitliche niedermolekulare Stoffe charakteristisch, und die für diese Stoffe entwickelten Analysenmethoden können die molekulare und übermolekulare Struktur von Polymeren nur sehr lückenhaft aufklären.

Bei Polymeren hängen die physikalischen Eigenschaften von der Molekülgröße, der Molekülgrößenverteilung, der Kristallinität und damit von den Herstellungsbedingungen und der Nachbehandlung ab. Auch wenn diese Synthesebedingungen genau eingehalten werden, ist die Reproduzierbarkeit der Polymerstruktur nur im Sinne einer Statistik möglich, und alle Angaben zur Struktur können auch nur in diesem Rahmen erfolgen.

Liegt die hochmolekulare Verbindung in Form eines Polyelektrolyten wie z.B. PVAm-HCl vor, gestaltet sich die Polymeranalytik derart schwierig, daß der erforderliche Aufwand bei dem zu erwartenden Ergebnis nur in wenigen Fällen eine umfassende Charakterisierung zuläßt.

7.1. Infrarot-Spektroskopie

Ein freies nichtlineares Molekül mit N Atomen hat insgesamt 3 N Freiheitsgrade der Bewegung. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist gleich der Zahl der Grund- und Normalschwingungen und beträgt 3 N-6. Bei einem Polymermolekül mit N Atomen pro Grundeinheit und einem Polymerisationsgrad P beträgt die Zahl der Normalschwingungen folglich 3 PN-6 $\approx$ 3 PN und ist somit bei Hochpolymeren sehr groß.

Außerdem muß bei Polymeren im nichtkristallinen Zustand (Lösungen, Schmelzen, gummielastische oder glasartige amorphe Phasen) jedes Molekül auf Grund seiner individuellen Konformation ein charakteristisches, von den anderen Molekülen verschiedenes Schwingungsspektrum besitzen. Daraus resultiert ein für Hochpolymere typisches Schwingungsspektrum mit breiten, wenig aufgelösten Banden, so daß geringe Verschiebungen von Gruppenschwingungen, wie sie bei der Komplexierung auftreten, vielfach nicht mehr eindeutig ermittelt werden können.

7.2. NMR-Spektroskopie

Die Signalbreite der NMR-Spektren ist bei gelösten Polymeren immer wesentlich größer (typisch etwa zehnmal) als bei niedermolekularen Stoffen. Durch Hochtemperaturmessungen ist jedoch die Auflösung derart zu verbessern, daß die Signalbreite von Polymeren bis zu Molekulargewichten von 10^4 dann fast mit der niedermolekularer Stoffe vergleichbar ist. In diesen Fällen kann die NMR-Spektroskopie wertvolle Informationen über Endgruppen, Verzweigungen und Taktizität liefern.

Eingesetzte Polymere und ihre Komplexe

8. Polyvinylphosphonsäure

8.1. Synthese und Charakterisierung

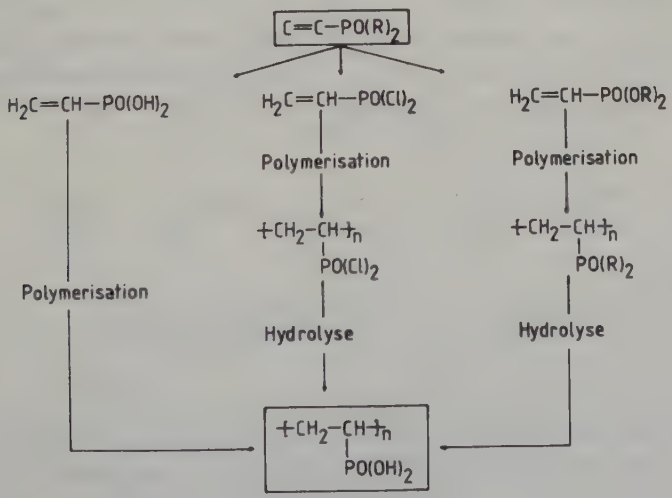
Phosphorsäure bildet gleich ihren Salzen und Estern mit vielen Metallen Komplexe (42). Diese ausgeprägte Komplexierungstendenz führte zu Extraktionsverfahren unterschiedlicher Art, von denen das Purex-Verfahren zur Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen heute zu den bedeutensten zählt.

Obwohl auch die Polyphosphate ausgeprägte Komplexierungstendenzen zeigen, scheitert ihr Einsatz beim Ultrafiltrationsverfahren sowohl am zu niedrigen Molekulargewicht als auch an der zu geringen Spezifität bei der Metallkomplexierung (10).

Organische Makromoleküle, die die Phosphonsäure oder deren Ester als funktionelle Gruppe enthalten, sind schon länger bekannt (43-46,80,81). Über ihren Einsatz bei der Trennung von Metallionen in homogener Phase wurde jedoch bis jetzt noch nichts berichtet.

Polyvinylphosphonsäure kann durch Polymerisation der Vinylphosphonsäure dargestellt werden (47-49). Auch die Säurechloride oder Ester der Vinylphosphonsäure lassen sich polymerisieren und liefern nach der Hydrolyse ihrer Polymerisate die gewünschte Polyvinylphosphonsäure (45,50-54).

Abb. 3: Darstellung der Polyvinylphosphonsäure



Von Conat (55,56) wurde gefunden, daß man a-Chlor-alkanphosphonsäuren erhalten kann, wenn man Phosphor(III)-Chlorid mit nur molaren oder wenig darüber hinaus gehenden Mengen einer Carbonylverbindung in Gegenwart von Eisessig zur Umsetzung bringt und die Reaktionsprodukte anschließend mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt. Auf diese Weise gelang es ihm durch anschließende Eliminierung von HCl Phenyl-vinyl-phosphonsäure darzustellen.
Versuche, nach diesem Verfahren unter Verwendung von Acetaldehyd zur Vinylphosphonsäure zu gelangen, blieben allerdings erfolglos.
Nach Rochlitz und Vilcsek (57) entsteht 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid durch Einwirkung von Phosphor(III)-chlorid auf Ethylen in Gegenwart von Sauerstoff.
Diese nicht ungefährliche Darstellungsweise liefert zwar mit dem 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid direkten Zugang zur gewünschten Vinylphosphonsäure, doch die im Labor erzielten Ausbeuten waren sehr unbefriedigend.
Alkylchloride lagern sich in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Aluminiumchlorid an Phosphor(III)-chlorid zu Alkanorthophosphonsäure-tetrachlorid-Aluminiumchlorid-Komplexen an (58,59). Diese Komplexe werden durch vorsichtige Hydrolyse mit der berechneten Menge Wasser oder eiskalter Salzsäure in Phosphonsäure-dichloride umgewandelt (69).

$$RCl + PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow [RPCl_3]^+ [AlCl_4]^-$$

$$\xrightarrow{7H_2O} RPOCl_2 + 2HCl + AlCl_3 \cdot 6H_2O$$

1,2-Dichlor-ethan setzt sich nur mit einem Mol Phosphor(III)-chlorid zum 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid um.

Aus 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid läßt sich leicht Chlorwasserstoff abspalten und erhält so Vinylphosphonsäure-dichlorid.

Diese Verbindung wurde erstmalig von Schimmelschmidt et al. (60,61) aus Vinylphosphonsäure-bis-(2-chlorethylester) und Phosphorpentachlorid hergestellt. Die Abspaltung von HCl aus Chlorethanphosphonsäure-dichlorid gelingt schon durch Erhitzen oder durch die Einwirkung von tertiären Aminen bei Raumtemperatur (62,63).
Als besonders geeignet erwies sich die HCl-Abspaltung mit Triethylamin in Ätherlösung.

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde Vinylphosphonsäure-dichlorid in Masse polymerisiert. Mit 0.5 % AIBN als Initiator konnten Polymerisate dargestellt werden, die nach der Hydrolyse Molekulargewichte von 2700-3200 zeigten. Wurde jedoch das hydrolysierte Monomer zur Polymerisation eingesetzt, konnten unter gleichen Bedingungen Polymerisate mit erheblich höheren Molekulargewichten synthetisiert werden. Die Ultrafiltration über eine Membran mit der Ausschlußgrenze 10^4 ergab jetzt nur noch einen Massenverlust von 9 %.

Damit hat sich folgender Syntheseweg als brauchbar erwiesen:

$$ClH_2C{-}CH_2Cl + PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow [ClH_2C{-}CH_2{-}PCl_3]^+ [AlCl_4]^-$$

$$\xrightarrow{+\,7H_2O} ClH_2C{-}CH_2{-}POCl_2 + 2HCl + AlCl_3 \cdot 6H_2O$$

$$\xrightarrow{+\,N(C_2H_5)_3} H_2C{=}CH{-}POCl_2 + HN(C_2H_5)_3^+ Cl^-$$

$$\xrightarrow{+\,2H_2O} H_2C{=}CH{-}PO(OH)_2 + 2HCl$$

$$\xrightarrow[62°]{AIBN} +CH_2{-}\underset{|}{CH}+_n$$

Das ^{13}C-Kernresonanzspektrum zeigt im allgemeinen entsprechend der Anzahl nicht äquivalenter C-Atome in der Polymerkette getrennte Signale.

Für eine unverzweigte C-Kette wären somit bei der Polyvinylphosphonsäure 2 Signale zu erwarten, wobei ein Signal auf Grund der ^{13}C-^{31}P-Kopplung als Dublett erscheinen sollte. Mehr als zwei Signale müßten jedoch beobachtet werden, wenn die Hauptkette Verzweigungen aufweist.

Das ^{13}C-Kernresonanzspektrum (siehe Tabelle 15) der dargestellten Polyvinylphosphonsäure zeigt 2 Signale entsprechend obiger Voraussage. Daraus kann geschlossen werden, daß das dargestellte Polymer weitgehend linear ist.

Im ^{31}P-Kernresonanzspektrum (siehe Tabelle 16) wird in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der ^{13}C-Kernresonanz-Untersuchung nur ein Signal beobachtet.

Erwartungsgemäß löst sich dieses Polymer sehr gut in Wasser. Andere polare Lösungsmittel vermögen allerdings dieses Polymer nicht mehr in Lösung zu bringen. Die ausgeprägte Wasserlöslichkeit bleibt im untersuchten pH-Bereich von 1-9 lückenlos erhalten.

8.2. Metallanalysen

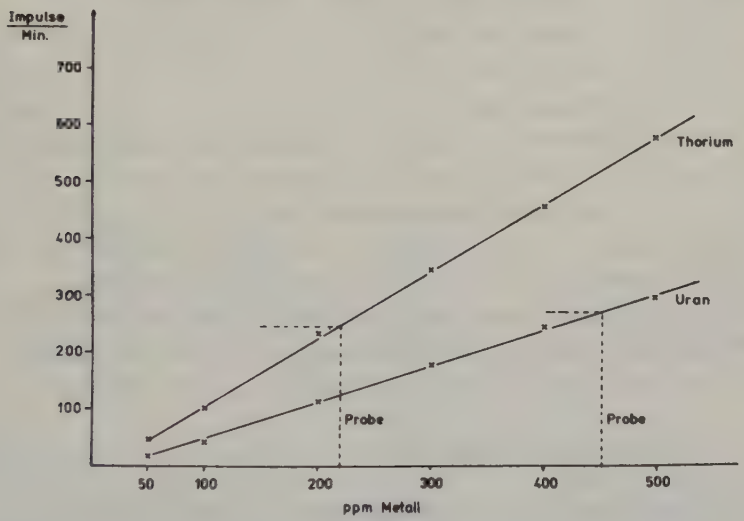
8.2.1. Actinidenbestimmung

Für die Bestimmung von Uran und Thorium ist die Atomabsorption ungeeignet (64,65). Diese Elemente wurden durch Messung der ß-Aktivität ihrer Zerfallprodukte im Ein-Kanal-Analysator bestimmt. Gemessen wurden jeweils die Impulse pro Minute.

Beim Aufnehmen der Eichkurve zeigte sich, daß die Nachweisgrenze für Uran bei 100 ppm, für Thorium bei 50 ppm liegt. Es konnte daher nicht wie üblich der Metallgehalt der einzelnen Diafiltrat-Fraktionen bestimmt werden, sondern nur

eine Gesamtbestimmung am beladenen und gewaschenen Polymer durchgeführt werden.

Abb. 4: Eichkurve zur Metallbestimmung im Ein-Kanal-Analysator



8.2.2. Praseodymbestimmung durch Atomabsorption

Die quantitative Bestimmung von Metallen, besonders auch in chemischer Matrix, kann bei vielen Elementen durch Atomabsorption erfolgen. Während der quantitative Nachweis von Elementen wie Eisen, Kupfer oder Cadmium bis in den ppb-Bereich mit guter Reproduzierbarkeit erfolgen kann, ist die Praseodymbestimmung mit Schwierigkeiten verbunden. Nach Welz (66) ist auf der 495.1 nm Linie nur eine reproduzierbare Empfindlichkeit von 25 µg/ml 1 % zu erreichen. Andere Linien bringen noch geringere Empfindlichkeiten. Amos und Willis (67) erreichten ebenfalls nach der Absorp-

tionsmethode nur eine Empfindlichkeit von 72 µg/ml 1 %. Offenbar ist mit der Adsorptionsmethode, selbst bei Einsatz der Lachgas-Flamme und Zusätze zur Unterdrückung der Ionisation, Praseodym nur bis zu einer Konzentration von 30-20 ppm zuverlässig zu bestimmen. Es wurde daher versucht, dieses Element nach der Emissionsmethode zu bestimmen.
Da die Atomisierung und damit die Empfindlichkeit bei Verwendung von Lachgas als Oxidans sehr stark von dem Oxidans/Brenngas-Verhältnis abhängt (68), ist durch Erstellen einer Brenngascharakteristik die optimale Gaszusammensetzung zu ermitteln. Die besten Ergebnisse wurden auf der 495.1 nm Linie bei einer Gaszusammensetzung von 1.7 N_2O / 0.55 Acetylen erzielt. Durch Zusatz von 0.1 % K^+ konnte die Ionisations-Interferenz weitgehend unterdrückt werden.
Unter Berücksichtigung der genannten Parameter konnte Praseodym nach der Emissionsmethode bis zu einer Konzentration von 2 ppm gut reproduzierbar bestimmt werden.

8.3. Beladungsversuche

Zur Kapazitätsermittlung des polymeren Komplexbildners wurden Einzelbeladungen mit zwei-, drei-, vier- und sechswertigen Metallen durchgeführt. Da die Kapazität auch eine Funktion des pH-Wertes ist, wurden die Beladungsversuche zunächst bei einem einheitlichen pH-Wert von 3.5 durchgeführt (mit Ausnahme bei der Quecksilber-Beladung). Durch Variieren des pH-Wertes konnte dann bei einzelnen Metallen das Komplexierungsverhalten im schwach sauren und alkalischen Bereich ermittelt werden.

Es wurden dabei folgende Werte gefunden:

Tab. 1: Metallbeladung von Polyvinylphosphonsäure

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Cr	3.5	18.3	0.35
$CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$			
Fe	3.5	123.7	2.21
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$			
Ni	3.5	112.5	1.92
$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$			
Cu	3.5	180	2.83
$CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	6.0	200	3.15
Pd	3.5	32	0.3
$PdCl_2$			
Cd	3.5	270	2.4
$CdCl_2 \cdot\ H_2O$	5.5	360	3.2
	8.0	510	4.54
Hg	2.5	18	0.09
$Hg(NO_3)_2$			
U	3.5	451	1.89
$UO_2(NO_3)_2$			
Th	3.5	220	0.95
$Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$			
Pr	3.5	312	2.21
Pr_6O_{11}			
Mg	3.5	69	2.89
$MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$			

Versuchsergebnisse:

Die Beladungsversuche zeigen, daß alle eingesetzten Metalle gebunden werden. Bevorzugt komplexiert werden Mg, Cu und Cd. Sehr gering ist die Komplexierung von Hg, Pd und Cr. Nach fallender Kapazität geordnet ergibt sich folgende Reihe:

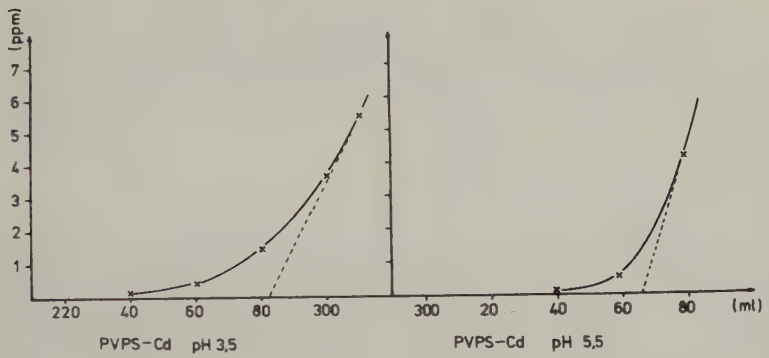
$$Mg > Cu > Cd > Pr \approx Fe > Ni > U > Th > Cr > Pd > Hg$$

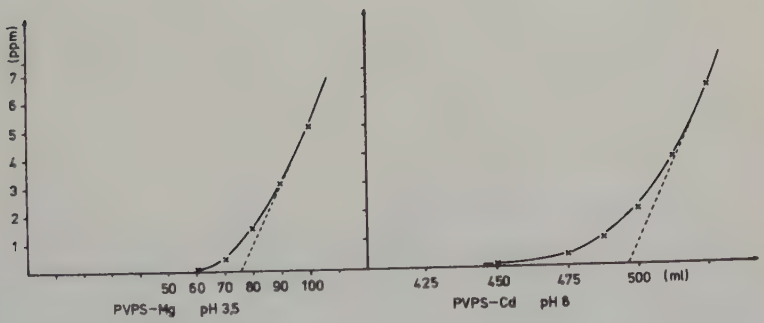
Bemerkenswert ist die recht unterschiedliche pH-Abhängigkeit der Kapazität bei Kupfer und Cadmium. Während sich bei Kupfer durch Anheben des pH-Wertes von 3.5 auf 6.0 die Kapazität nur um ca. 10 % erhöht, wird sie bei Cadmium um ein Drittel erhöht. Bei pH 8 wird sogar fast die doppelte Menge Cadmium gebunden.

Beladungskurven

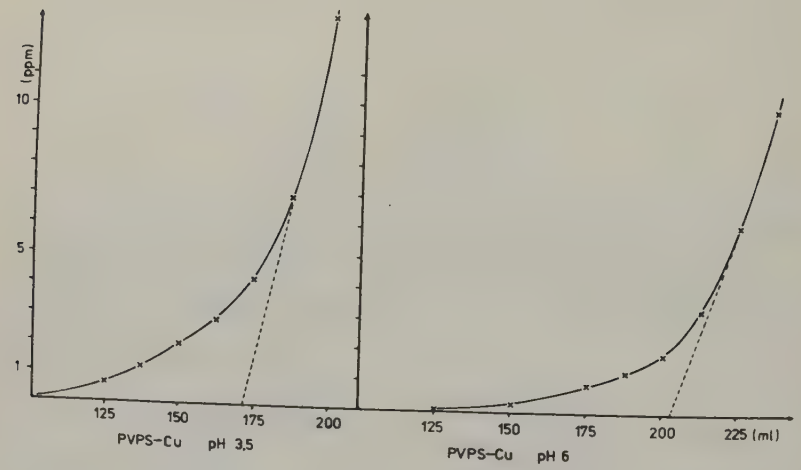
Magnesium, Kupfer und Cadmium werden bei pH 3.5 in vergleichbarem Umfang gebunden. Die Beladungskurven zeigen jedoch, daß das Komplexierungsverhalten der genannten Metalle recht unterschiedlich ist. Während Magnesium bis zum Erreichen der Kapazitätsgrenze praktisch quantitativ gebunden wird, trifft dieses für Kupfer nur bis zur Auslastung von ca. 70 % der Kapazität zu. Cadmium wird bei pH 3.5 und 8 nahezu quantitativ komplexiert. Bei pH 5.5 ist der Komplexierungsverlauf mit Magnesium bei pH 3.5 vergleichbar.

Abb. 5: Beladungskurven der Metallaufnahme von Polyvinylphosphonsäure





Forts. von Abb. 5



8.4. Versuche zur Regenerierung des Komplexbildners

Es wurde versucht, die beladene Polyvinylphosphonsäure mit Salzsäure zu regenerieren. Dabei zeigt sich, daß bei pH 1 Kupfer und Cadmium nur teilweise abgespalten werden. Möglicherweise bringt die Behandlung mit konzentrierter Säure

bessere Ergebnisse. Dieses zu ermitteln war jedoch auf Grund der zu geringen Säurestabilität der eingesetzten Ultrafiltrationsmembranen nicht möglich.

Die elektrolytische Regenerierung lieferte im Falle der Cadmium-Komplexe gute Ergebnisse. Kupfer war auch nach dieser Methode nicht quantitativ vom Komplexbildner abzuspalten.

Tab. 2: Elektrolytische Regenerierung der beladenen Polyvinylphosphonsäure

	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Leitsalz	0.5 n KCl	0.5 n KCl
Abscheidungspotential (V)	- 1.05	- 0.85
Gesamtgehalt Metall (mg)	82.5	180
Restgehalt Metall (mg)	37.5	3.5
abgesch. Metallmenge (mg)	45	176.5
Kapazität vor d. Elektrol.	180	270
Kapazität nach d. Elektrol.	150.5	242

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Kupfer nur zu 55 % abgespalten wurde. Bei Wiederbeladungsversuchen wurde eine Kapazität von 83.6 % der ursprünglichen erreicht. Bei Cadmium konnte 98 % des komplexierten Metalls abgespalten werden. Durch die Elektrolyse ist hier die Kapazität auf 89.6 % gesunken.

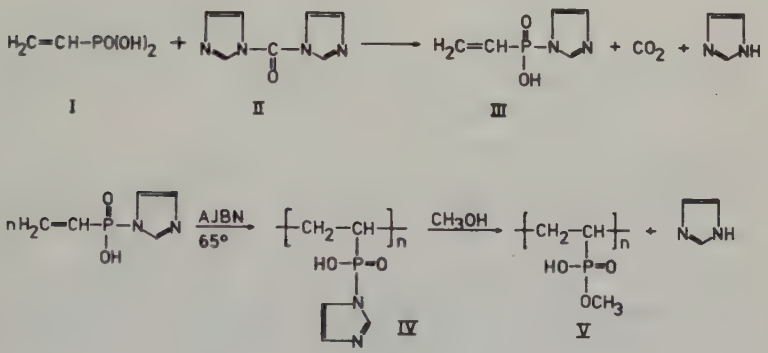
9. Polyvinylphosphonsäure-monomethylester

9.1. Synthese und Charakterisierung

Werden Phosphonsäure-dihalogenide mit Alkoholen erhitzt, ohne daß der dabei freiwerdende Halogenwasserstoff entfernt wird, so entstehen unter gleichzeitiger Bildung von Alkylhalogenid Phosphonsäure-monoalkylester (70,71).
Die Veresterung von Vinylphosphonsäure-dichlorid mit Methanol ergibt nach diesem Verfahren Vinylphosphonsäure-monomethylester. Durch nachfolgende Polymerisation dieses Esters ist somit Polyvinylphosphonsäure-monomethylester darstellbar. Allerdings sind Vinylphosphonsäure-ester für sich allein nur schwer zur Polymerisation anzuregen. So benötigt man für die Polymerisation des Diethylesters nahezu 200 Stunden (52).

Auch die Veresterung des Dichlorids der polymeren Phosphonsäure sollte zum Monomethylester führen. Dieser Syntheseweg wurde nicht beschritten, da Polyvinylphosphonsäure-dichlorid nicht mit hinreichend hohem Molekulargewicht dargestellt werden konnte.

F. Cramer und Mitarbeitern (72-79) gelang durch Umsetzung mit N.N'-Carbonyl-diimidazol die Darstellung von Imidazoliden der Phosphorsäure. Diese sehr reaktiven Phosphorverbindungen bilden mit Alkoholen die entsprechenden Ester. Es wurde daher versucht, über das Monoimidazolid der Vinylphosphonsäure und Polymerisation dieser Verbindung, den Monomethylester darzustellen. Ausgehend von der Vinylphosphonsäure ergibt sich folgender Syntheseweg:



Das Natriumsalz von III konnte mit guter Ausbeute dargestellt werden. Diese Verbindung hat jedoch einen Schmelzpunkt von $> 270^{\circ}C$ und ist somit nicht in Masse zu polymerisieren.
Bessere Ausgangsbedingungen in Bezug auf die Massenpolymerisation bietet III.

Vinyl-monoimidazolylphosphonat ist eine hochviskose Verbindung, die bei $65^{\circ}C$ mit 2 % AIBN polymerisiert wurde. Die Ultrafiltration des Polymerisates über eine Membran mit der Ausschlußgrenze 10^4 brachte ähnlich hohe Massenverluste wie bei dem Polyvinylphosphonsäure-dichlorid. Auch unter mehrfach veränderten Polymerisationsbedingungen konnte keine signifikante Erhöhung des Molekulargewichts erreicht werden.
Der Monomethylester V wurde durch Alkoholyse von IV dargestellt. Polyvinylphosphonsäure-monomethylester löst sich gut in Wasser und kann somit unter gleichen Bedingungen wie die Polyvinylphosphonsäure mit Metallen beladen werden.

9.2. Beladungsversuche mit Kupfer und Cadmium

Polyvinylphosphonsäure-monomethylester wurde unter gleichen Bedingungen wie die Polyvinylphosphonsäure beladen. Die ermittelten Werte sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tab. 3: Metallbeladung von Polyvinylphosphonsäure-monomethylester

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Cu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	6	71.3	1.12
Cd $CdCl_2 \cdot\ H_2O$	6	80.0	0.71

Auffallend ist die starke Kapazitätseinbuße sowohl beim Kupfer als auch beim Cadmium. Cadmium erreicht nur noch 22.2 % (siehe Tab.) des Wertes wie bei der Polyvinylphosphonsäure und wird somit gegenüber Kupfer mit 35.5 % deutlich geringer komplexiert.

10. Polyvinylamin und Derivate

10.1. Polyvinylamin

10.1.1. Synthese und Charakterisierung

Sowohl die reaktionsfähigen NH_2-Gruppen, die eine Vielzahl von chemischen Umsetzungen erlauben, als auch die gute Wasserlöslichkeit und hervorragenden Komplexierungseigenschaften machen Polyvinylamin zu einem interessanten Polymer.

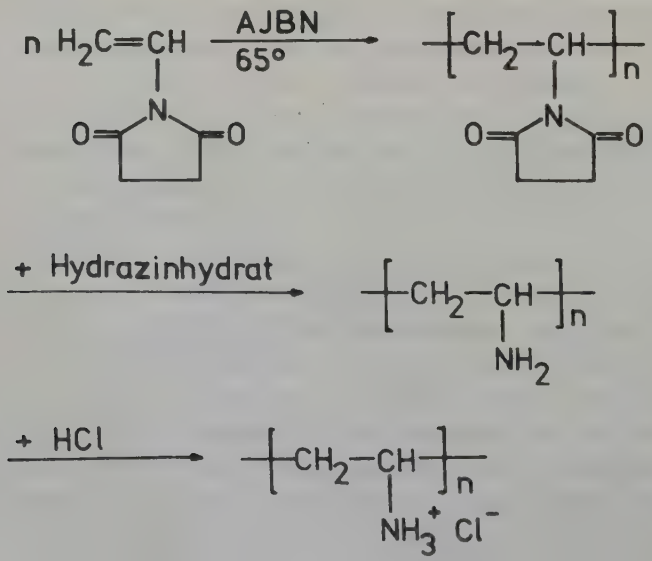
Da Vinylamin präparativ nicht zugänglich ist, wurden zahlreiche Synthesemöglichkeiten entwickelt, um auf indirektem Wege zum gewünschten Amin zu gelangen (82-96). Davon sind drei hauptsächliche Verfahren zu nennen: die Hydrazinolyse von Poly(N-vinylcarbonsäureamiden) (82,83), die Hydrolyse von Poly(N-vinylcarbamidsäureestern) (85) und der Hoffmanabbau von Polyacrylamid (82).

Mit guter Ausbeute und relativ geringem präparativem Aufwand ist Polyvinylamin durch Verseifung von polymeren cyclischen N-Vinylimiden wie Polyvinylphthalimid oder Polyvinylsuccinimid zugänglich. Mit starken Mineralsäuren verläuft die Verseifung nicht glatt und führt zu Reaktionsprodukten, die nur 75 % des Stickstoffs in Form von Aminogruppen enthalten, während der Rest unverseift bleibt. Mit Ammoniak oder organischen Basen verläuft die Verseifung noch unvollständiger. Außerdem sind bei der alkalischen Hydrolyse nach Skorokhodow und Vansheidten)90) unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen (10 N NaOH, 80-85^{o}C) Kettenabbaureaktionen zu befürchten. Reynolds und Kenyon (83)

gelang es, Polyvinylamin durch Verseifung von Polyvinylphthalimid mit überschüssigem Hydrazinhydrat darzustellen. Wird Polyvinylsuccinimid mit überschüssigem Hydrazinhydrat und Chloroformzusatz zur optimalen Solubilisierung behandelt, entsteht Polyvinylamin, dessen Stickstoffatome zu etwa 95 % als Aminogruppen vorliegen (97). Dieses Polymer hat ein Molekulargewicht von 176 000.

Vinylsuccinimid läßt sich leicht zur Polymerisation anregen, so daß durch gezieltes Variieren der Polymerisationsbedingungen Polymerisate mit recht unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden können. Die optimalsten Bedingungen zur Erreichung hoher Molekulargewichte ohne nennenswerte Kettenverzweigungen liegen bei der radikalischen Polymerisation in Masse mit AIBN als Initiator vor. Da die Reaktion nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 65°C sehr heftig und unter erheblicher Wärmeentwicklung einsetzt, ist eine Reproduzierbarkeit der Polymereigenschaften im engeren Rahmen nur dann möglich, wenn auf größere Ansätze als 2 g Monomer verzichtet wird.

Abb. 6: Darstellung von Polyvinylaminhydrochlorid



10.1.2. Beladungsversuche

Ebenso wie andere niedermolekulare Amine bildet Polyvinylamin mit Übergangsmetallen Koordinationsverbindungen. Die Beladung des polymeren Komplexbildners mit Me(II)-Ionen wie z.B. Cu(II) verläuft bei pH 6 fast quantitativ. Kupfer wird auch vor anderen Metallen bevorzugt gebunden.

Tab. 4: Metallbeladung von Polyvinylamin

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Cu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	6	153	2.41
Ni $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	6	72	1.22
Ni	4	35	0.59
Cd $CdCl_2 \cdot\ H_2O$	5.5	22	0.20

10.1.3. Versuche zur Regenerierung des Komplexbildners

Beladenes Polyvinylamin kann sowohl durch Säure als auch durch Elektrolyse regeneriert werden. Allerdings zeigen die Versuchsergebnisse, daß letzgenanntes Verfahren wenig geeignet ist. Wird das Abscheidungspotential von - 1.050 Volt bei Kupfer geringfügig erhöht, fällt das Polymer nach kurzer Zeit irreversibel aus. Ferner deutet der hohe Kapazitätsverlust auf Strukturveränderungen hin, die wahrscheinlich primär die Aminogruppen betreffen.

Bessere Ergebnisse bringt die Protolyse der polymeren Komplexe. Hierbei kann Kupfer quantitativ und ohne merkliche

Kapazitätseinbuße vom Polymer entfernt werden.

Tab. 5: Elektrolytische Regenerierung der PVAm-Cu-Komplexes

Leitsalz	0.5 n KCl
Abscheidungspotential (V)	- 1.05o
Gesamtgehalt Metall (mg)	30
Restgehalt Metall (mg)	18
abgesch. Metallmenge (mg)	12
Kapazität vor d. Elektrol.	153
Kapazität nach d. Elektrol.	60

Tab. 6: Protolyse der PVAm-Cu-Komplexe

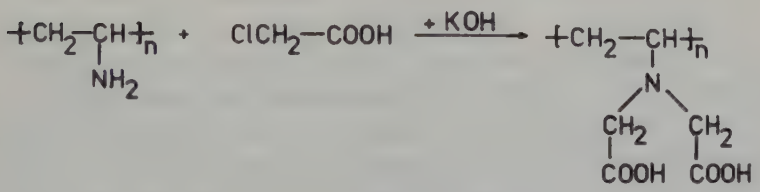
Säure	HCl
pH	2
Gesamtgeh. Metall (mg)	30
Restgeh. Metall (mg)	1
Kapazität vor d. Protol.	153
Kapazität nach d. Protol.	150

10.2. Poly(ethylenaminodiessigsäure)

10.2.1. Synthese und Charakterisierung

Die Eigenschaft der Iminoessigsäuren, mit Metallionen stabile Komplexe zu bilden, wurde schon frühzeitig erkannt und führte zu einer umfangreichen Anwendung in Analytik und Technik (98,99). Als besonders vorteilhaft erwiesen sich dabei die große Stabilität der Komplexe und deren gute Wasserlöslichkeit. Je nach Art der Säure lassen sich Schwermetalle und sogar Erdalkalien und Alkalien komplex binden (100).

Durch Umsetzung von Chloressigsäure mit Polyvinylamin läßt sich leicht ein Polymer mit Aminoessigsäurestrukturen darstellen. Um eine genügende Solubilisierung des modifizierten Polymers zu gewährleisten, wird die Reaktionsführung so gestaltet, daß nur durchschnittlich jede zweite Aminogruppe derivatisiert wird. Allerdings ist aus der Elementaranalyse nicht mit Sicherheit abzuleiten, ob tatsächlich an durchschnittlich jeder zweiten Aminogruppe eine Aminodiessigsäure-Struktur oder an jeder Aminogruppe eine Aminomonoessigsäure-Struktur vorliegt. Die im Vergleich zu den Polyvinylamin-Komplexen deutlich größere Säurestabilität dieser Komplexe deutet jedoch auf Chelate hin, die eine Diessigsäurestruktur voraussetzen.



10.2.2. Beladungsversuche

Tab. 7: Metallbeladung von PVAm-diac

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Cr $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$	4.8	17.5	0.34
Fe $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	5.5	25	0.45
Ni $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	6	50.2	0.86
Cu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	6	137.5	2.16
Cd	5.5	25	0.22
$CdCl_2 \cdot\ H_2O$	8.0	51	0.45
Hg $Hg(NO_3)_2$	2.5	2.0	0.01

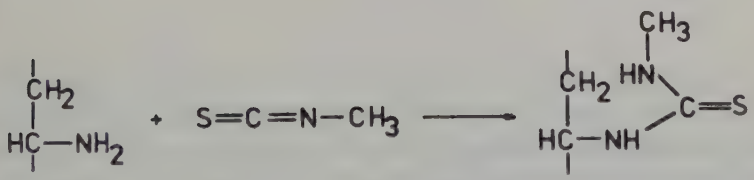
Aus den Beladungsversuchen ist ersichtlich, daß sich dieses modifizierte Polymer im Komplexierungsverhalten deutlich vom Ausgangspolymer unterscheidet. Die bevorzugte Kupfer-Komplexierung beim Polyvinylamin tritt bei diesem Derivat noch deutlicher hervor. Gleiches Komplexierungsverhalten wie beim Polyvinylamin vorausgesetzt, ist bei der Poly(ethylenaminodiessigsäure) auf Grund des erheblich höheren Molekulargewichtes der Monomereinheit eine Kapazität von weniger als 100 mg Kupfer pro Gramm Polymer zu erwarten. Gefunden wurde ein Wert, der sich nur geringfügig vom Polyvinylamin

unterscheidet. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß im Derivat andersartige Komplexstrukturen vorliegen. Diese Komplexstrukturen erklären wahrscheinlich auch die deutlich höhere Säurestabilität der Kupfer-Komplexe.

10.3. Poly(ethylen-N-methylthioharnstoff)

10.3.1. Synthese und Charakterisierung

Die ausgeprägte Schwefel-Affinität der Edelmetalle führte zu selektiven Komplexbildnern wie Glyoxal-bis-2-mercaptoanil (4) oder N,N-Dimethylbenzylidenrhodanin (102). In Form von Ionenaustauschern werden sie zur Anreicherung von Edelmetallen eingesetzt.
Durch Derivatisierung mit N-Methylisothiocyanat erhält man ausgehend vom Polyvinylamin einen polymeren N-Methylthioharnstoff, der ebenfalls ausgeprägte Selektivität für Edelmetalle zeigen dürfte.
Wird die Derivatisierung so gestaltet, daß sich nur jede fünfte Aminogruppe umsetzt, bleibt der polymere N-Methylthioharnstoff uneingeschränkt wasserlöslich. Bei einem höheren Umsetzungsgrad ist das Polymer nur noch im stark sauren Bereich wasserlöslich. Es ist in diesem Fall allerdings nicht auszuschließen, daß unter dem Einfluß der Säure teilweise Zersetzung des Polymeren stattfindet.



10.3.2. Beladungsversuche

Die begrenzte Löslichkeit der Edelmetalle bei pH-Werten größer als 2.5 - 3.0, macht bei den Beladungsversuchen einen pH von 2.5 erforderlich.

Tab. 8: Metallbeladung von PVAm-th

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Pd $PdCl_2$	2.5	380	3.57
Pt $PtCl_4$	2.5	421	2.16
Hg $Hg(NO_3)_2$	2.5	360	1.79
Cd	2.5	34	0.30
$CdCl_2 \cdot H_2O$	5.5	40	0.36
Cu $CuCl_2 \cdot 6\ H_2O$	2.5	31	0.49
Ni $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	2.5	20	0.34

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Edelmetalle Palladium, Platin und Quecksilber gegenüber anderen Schwermetallen eindeutig bevorzugt komplexiert werden. Unter den Edelmetallen ist eine abgestufte Selektivität in der Reihenfolge Pd > Pt > Hg festzustellen.

10.3.3. Quecksilber-Abspaltung durch Elektrolyse

Abspaltungsversuche am vergleichbaren Derivat des Polyethylenimins ergaben für Quecksilber bei einem Abscheidungspotential von - 0.1 Vol eine Regenerierungsrate von 64 % (12).
Dieses Ergebnis kann am derivatisierten Polyvinylamin nicht erreicht werden. Merkliche Metallabscheidung erfolgt erst bei einem Abscheidungspotential von - 0.85 Volt. Ohne Zersetzung des Polymers wird bei diesem Potential eine Regenerierungsrate von 25 % erreicht.

Tab. 9: Elektrolytische Regenerierung des PVAm-th-Hg-Komplexes

Leitsalz	0.5 n KCl
Abscheidungspotential (V)	- 0.85
Gesamtgehalt Metall (mg)	100
abgesch. Metallmenge (mg)	25
Kapazität vor d. Elektrol.	360
Kapazität nach d. Elektrol.	342

10.4. Poly(2-pyridal-ethylenimin)

10.4.1. Synthese und Charakterisierung

Bereits Ende des vergangenen Jahrhunderts waren die Eisen(II)-diimin-Komplexe Gegenstand intensiver Untersuchungen (103). Nachfolgende Forschungsberichte geben Einblick in die verschiedensten Diimin-Systeme und deren Komplexierungsverhalten gegenüber zahlreichen Metallen (104-112). Dabei konzentrieren sich die Untersuchungen ins-

besondere auf die Eisen(II)-Komplexe der 1,10-Phenanthroline und vergleichbarer Verbindungen wie die der 2,2-Bipyridine sowie der Schiffschen Basen des Pyridin-2-aldehyds.

Die besondere Stabilität dieser Chelate, das spezifische Metall-Bindungsvermögen und die außerordentlich tiefen Farben waren lange ungelöste Rätsel dieser Komplexchemie. Insbesondere die Arbeiten von Krumholz (104) und E. Bayer (110) vermitteln Einblick in die strukturellen Besonderheiten der Eisen(II)-diimin-Komplexe. Danach bildet das Metall mit dem Stickstoff einen heterocyclischen N-M-N-C-C-Fünfring, der ein nichtbenzoides, nichtklassisches aromatisches System darstellt. Dieses Modell erklärt schlüssig die Tatsache, daß Eisen(II), nicht jedoch Eisen(III), zur Ausbildung der Komplexe immer drei Liganden benötigt. Allerdings scheint dieses in polymeren Diimin-Systemen aus sterischen Gründen nicht möglich zu sein, und die Komplexe zeigen nicht mehr die sonst übliche Stabilität (10,97).

Durch Umsetzung von Polyvinylamin mit Pyridin-2-aldehyd lassen sich leicht Strukturen der bekannten Pyridin-2-aldimine aufbauen (105,106,108). Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, daß der Aldehyd nahezu vollständig mit dem Polymer reagiert. Dieser hohe Umsetzungsgrad hat allerdings zur Folge, daß sich das derivatisierte Polymer schlechter in Wasser löst und ab pH 9 auszufallen beginnt. Im relevanten pH-Bereich von 3-7 ist jedoch vollständige Wasserlöslichkeit gegeben.

10.4.2. Eisen-Komplexe

10.4.2.1. Komplexierungseigenschaften von Eisen(II) und Eisen(III) im polymeren Diimin-System

Poly(2-pyridal-ethylenamin) bildet mit Eisen(II) einen dunkelblauen Komplex, der jedoch im Gegensatz zu den monomeren Diimin-Komplexen durch verdünnte Säuren leicht zerstört wird. Bereits bei einem pH-Wert von 4 erfolgt keine Komplexierung mehr, und das jetzt frei vorliegende Metall kann quantitativ abgetrennt werden. Die erneute Beladung bei pH 6 zeigt, daß der Komplexbildner durch diese Säurebehandlung nicht nachhaltig verändert wird. Durch Luftsauerstoff wird Eisen(II) im Diimin-Komplex innerhalb von vier Stunden zum Eisen(III) oxidiert. Eisen(III) bildet keinen Komplex, sondern einen rotbraunen Niederschlag. Wird Eisen(III) vor dem Ausflocken mit Natriumdithionit reduziert, bildet sich sofort wieder der tiefblaue Komplex.

Obwohl bei den monomeren 1,2-Diiminen nur der stabile 3:1 Eisen-(II)-Komplex beobachtet wurde (4,104,108,109), entspricht der polymere Eisen(II)-Komplex seiner Elementaranalyse nach genau einem 2:1 Chelat.

10.4.2.2. Magnetische Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe (113)

Der ^5D-Grundzustand einer d^6-Konfiguration wird durch oktaedrische und tetraedrische Ligandenfelder in $^5T_2$- und ^5E-Zustände aufgespalten. Andere Quintett-Terme existieren nicht. Sämtliche tetraedrischen Komplexe sind magnetisch normal. Bedingt durch die Spins von ungepaarten Elektronen und einem kleinen Bahnbeitrag zweiter Ordnung ergeben sich magnetische Momente von normalerweise 5.0 - 5.2 BM. Bei den magnetisch normalen oktaedrischen Komplexen wird ein magnetisches Moment von 5.2 BM beobachtet.

Beim Eisen(II) rufen nur recht starke Ligandenfelder Spinpaarung hervor. Daher sind praktisch bis auf wenige Ausnahmen

alle Eisen(II)-Komplexe magnetisch normal. Zu diesen wenigen Ausnahmen gehören die Eisen(II)-diimin-Komplexe. So liegt in den meisten Fällen das Metall-Ion in den Eisen(II)-tris-diimin-Komplexen bei Raumtemperatur im $^1A_1$-spin-paired-Grundzustand vor (112). Allerdings können einige Liganden den 10 Dq-Wert soweit reduzieren, daß ein spin changeover $^5T_2 \longrightarrow {}^1A_1$ leicht möglich ist (114-116). In diesen Fällen zeigt das magnetische Moment eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur wird dann ein magnetisches Moment von 5.1 BM beobachtet, welches sich bei 150°K auf 1.5 BM reduziert.

Baker und Garland (117) beobachteten bei einigen Eisen(II)-diiminen ein magnetisches Moment von 2.2 - 4.6 BM, welches nur geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Dieses anomale magnetische Verhalten basiert auf einen $^3T_1$ Zustand mit zur Hälfte gepaarten Spins.

Auch der dargestellte polymere Eisen(II)-diimin-Komplex hat eine magnetische Suszeptibilität, die dem Curie-Weiß-Gesetz über einen größeren Temperaturbereich folgt und bei Raumtemperatur 2.26 BM beträgt. Dieses anomale magnetische Verhalten deutet auf einen Triplett-Grundzustand hin. Ein $^3T_1$-Grundzustand ist nur möglich, wenn unter dem Einfluß des Ligandenfeldes ein d-Orbital auf eine außerordentlich hohe Energie angehoben wird, und die sechs Elektronen in den verbleibenden vier Orbitalen eine high-spin-Verteilung annehmen. Dieses wurde im tetragonalen Phthalocyanin-eisen(II) beobachtet (118). Da es sich bei dem dargestellten Eisen(II)-diimin-Komplex um einen 2:1 Komplex handelt, ist Eisen(II) hier sehr wahrscheinlich quadratisch koordiniert.

Tab. 10: Effektive Spinmomente des polymeren Eisen(II)-diimin-Komplexes

T (^{o}K)	Bohrsche Magnetonen gef.
293	2.26
163	1.78
123	1.75
83	1.71

10.4.2.3. Spektroskopische Eigenschaften der Eisen-Komplexe

Elektronenspektrum

Das Elektronenspektrum (siehe Abb. 30) zeigt die für diese Verbindung charakteristische charge-transfer-Bande mit Absorptionsmaximum bei 590 nm und einer Schulter bei 520 nm (104,119,120).

Die Oxidation des komplexierten Eisen(II) läßt sich gut spektroskopisch verfolgen (siehe Abb. 31). Die anfänglich dunkelblaue Lösung ist nach einer Stunde grün und nach weiteren zwei Stunden gelb gefärbt. Dabei geht die Absorption bei 590 nm kontinuierlich zurück und es entsteht ein neues Maximum bei 480 nm.

IR-Spektrum (siehe Abb. 29)

Die erwartete bathochrome Verschiebung der C=N-Frequenz ist im IR-Spektrum des Eisen(II)-Komplexes nicht eindeutig (siehe IR-Spektrum des Komplexbildners, Abb. 28) zu ermitteln. Es kann jedoch eine Verschiebung des Nebenmaximums um 60 cm^{-1} im Eisen(II)-Komplex beobachtet werden, die mit Vorbehalt der bathochromen Verschiebung zugeordnet wird.

Die Verschiebung der C=N-Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen wurde für die entsprechenden monomeren Übergangsmetallkomplexe auf eine Erniedrigung der Bindungsordnung infolge cyclischer Delokalisation im Chelatring unter Einschluß des Metallions zurückgeführt (4).

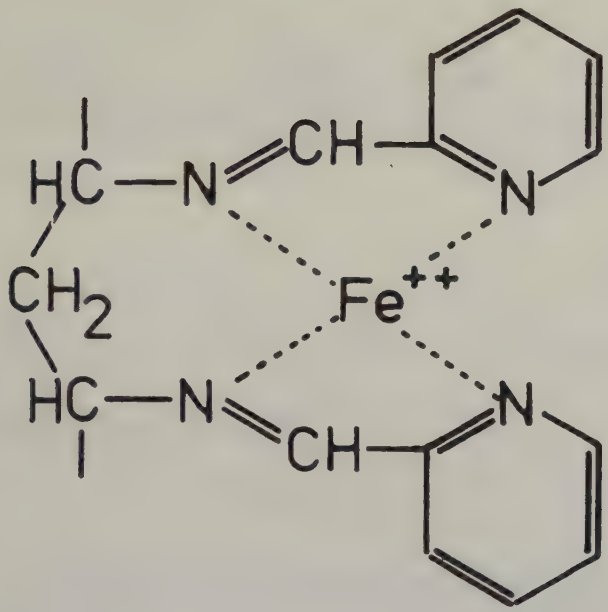
Mit Hilfe der Wellenzahl- π -Bindungsordnung-Beziehung nach Bayer und Häfelinger (121) ist es nun möglich, aus der bekannten Lage der Valenzschwingungen im IR-Spektrum die MO-π-Bindungsordnung von Fünfring-Chelaten anzugeben und daraus auf die cyclische Delokalisation der π-Elektronen zu schließen.
Danach besitzt die CN-Doppelbindung im Komplexbildner mit $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} für die C=N-Valenzschwingung eine π - Bindungsordnung von 0.81. Im Eisen(II)-Chelat liegt die C=N-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu}$ = 1540 cm^{-1}, und die CN-Doppelbindung hat danach eine π -Bindungsordnung von 0.70.

Da für Pyridin eine MO-π-Bindungsordnung von 0.61 berechnet wurde, liegt die Delokalisation der π -Elektronen im Eisen(II)-Chelat in der Nähe eines heteroaromatischen Systems.

10.4.2.4. Strukturvorschlag

Die freie Drehbarkeit um C-N- und C-C-Einfachbindungen erlaubt cis-cis-, trans-trans- und cis-trans-Formen des polymeren Pyridin-aldimins. Für eine Metallkomplexierung kommt aus sterischen Gründen allerdings nur die cis-cis-Form in Betracht. Hier liegen die Pyridin-Ringe soweit voneinander entfernt, daß sich bei der Komplexierung ein planares Diimin-System ausbilden kann. Dieses ist auch Voraussetzung für eine optimale Überlappung der π-Elektronenwolken im heterocyclischen N-M-N-C-C-Fünfring des Eisen(II)-Komplexes. Für einen 2:1 Eisen-Komplex wird folgender Strukturvorschlag gemacht:

Abb. 7: Struktur des polymeren Eisen(II)-diimin-Komplexes



10.4.3. Beladungsversuche

Poly(2-pyridal-ethylenamin) wird zur Überprüfung möglicher Selektivitäten bei der Komplexierung außer mit Eisen(II) noch mit Kobalt(II), Nickel(II) und Kupfer(II) beladen. Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß zwar Eisen(II) eindeutig bevorzugt gebunden wird, aber auch Kupfer noch in bemerkenswerter Menge komplexiert wird.

Tab. 11: Metallbeladung von PVAm-py

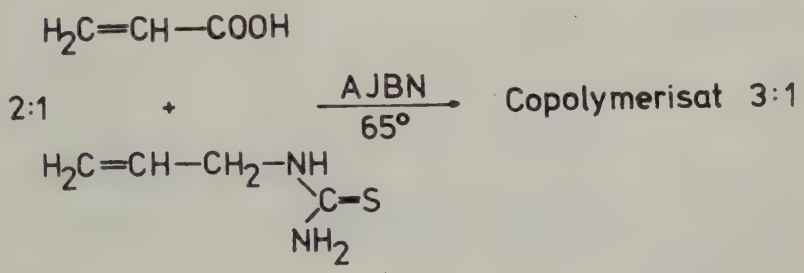
Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg/Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Fe $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	6.0	142	2.54
Cu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	6.0	120	1.89
Co $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$	6.0	41	0.44
Ni $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	6.0	26	0.44

11. Copolymerisat von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff

11.1. Synthese und Charakterisierung

Die Homopolymerisation von Allylthioharnstoff führt zu einem wasserunlöslichen Polymer. Erst durch die Copolymerisation mit solchen Monomeren, deren hydrophiler Charakter gute Solubilisierung verspricht, kann ausreichende Wasserlöslichkeit des Polymerisates erreicht werden. Acrylsäure verfügt bekanntlich über gute Solubilisierungseigenschaften und erscheint damit als brauchbares Monomer für die Copolymerisation.
Obwohl die Zusammensetzung eines Copolymerisates vom Mischungsverhältnis der Monomeren im Reaktionsmedium abhängt, gelingt es nur selten das vorgegebene Molverhältnis genau in das Copolymerisat zu übertragen.

Durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff im Molverhältnis von 2:1 entsteht in guter Ausbeute ein Polymer, welches ein Molverhältnis von 3:1 zugunsten der Acrylsäure aufweist. Dieses Polymer ist allerdings nur im sauren Bereich unterhalb pH 2.5 wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit verändert sich auch bei einem eingesetzten Molverhältnis von 8:1 zugunsten der Acrylsäure nur unwesentlich.



11.2. Beladungsversuche

Das Copolymer wird bei pH 2.5 mit zweiwertigen Übergangsmetallen und den Actiniden Uran und Thorium beladen.

Tab. 12: Metallbeladung des Copolymerisats

Metall (Salz)	pH	erreichte Kapazität mg Me-Salz/g	erreichte Kapazität mMol Me-Salz/g
Ni $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	2.5	24	0.41
Cu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	2.5	29	0.46
Pd $PdCl_2$	2.5	89	0.84
Cd $CdCl_2 \cdot H_2O$	2.5	33	0.29
Hg $Hg(NO_3)_2$	2.5	95	0.47
U $UO_2(NO_3)_2$	2.5	340	1.43
Th $Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$	2.5	95	0.41

Die Metalle Ni, Cu, Hg und Th werden in nahezu gleichem Umfang gebunden. Während Cadmium merklich geringer komplexiert wird, deuten die erhöhten Werte bei Palladium und Uran auf eine bevorzugte Komplexierung dieser Metalle hin.

Abb. 8: Metallbeladungen der eingesetzten Polymere

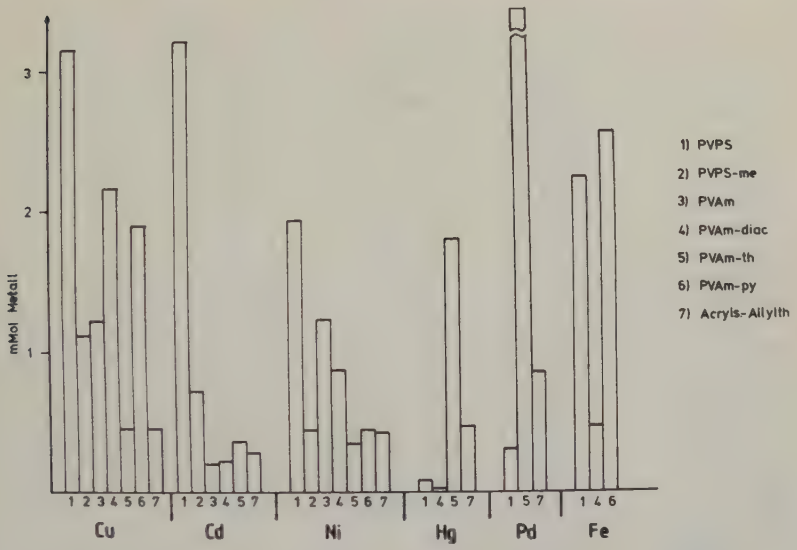


Abb. 9: Beladung von PVPS mit verschiedenen Metallen

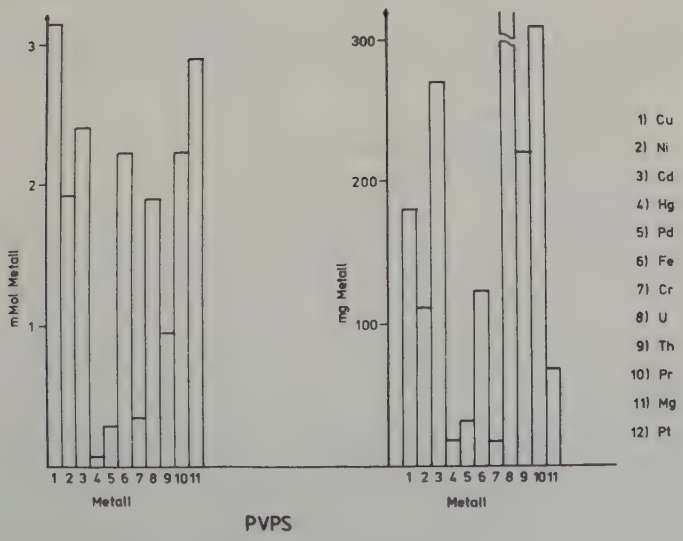


Abb. 10: Beladung von PVAm-diac mit verschiedenen Metallen

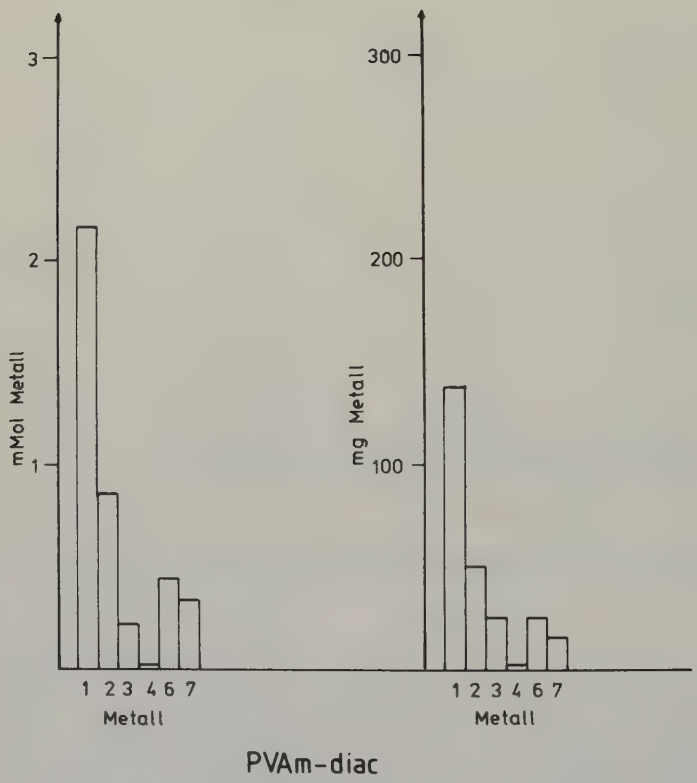
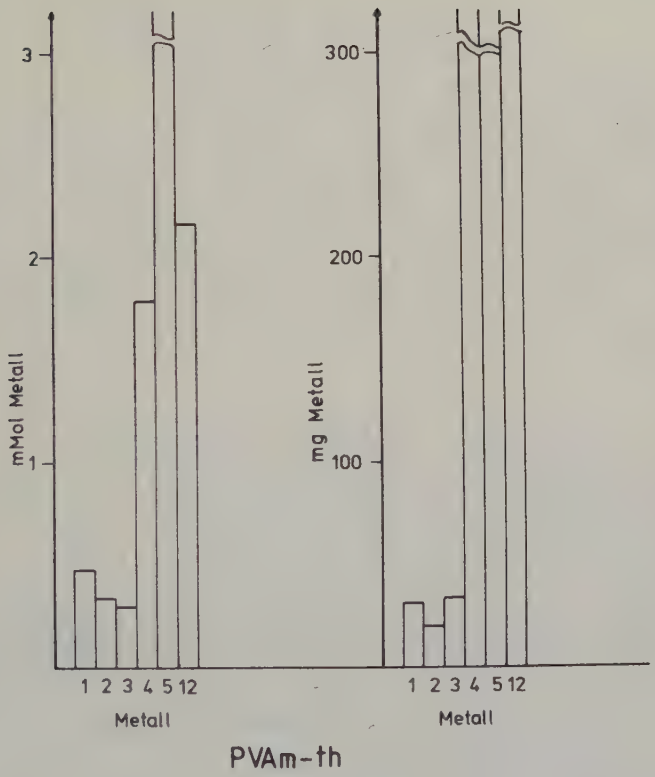


Abb. 11: Beladung von PVAm-th mit verschiedenen Metallen



12. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Beladungskapazitäten der eingesetzten Polymere, so stellt man fest, daß die Werte zwischen 4.54 mMol und 0.01 mMol liegen. Kupfer wird von allen Polymeren gebunden und zeigt daher auch die geringsten Unterschiede dieser Werte. Obwohl Polymer 1 mit 3.15 mMol den höchsten Wert erreicht, besitzt dieser Komplexbildner keine Selektivität für Kupfer. Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, daß auch die anderen Metalle in vergleichbarem Umgang komplexiert werden. Gute Selektivität für Kupfer besitzt das Polymer 4 (siehe Abbildung 10). So ist die Kapazität gegenüber Quecksilber und Cadmium etwa 10 mal und gegenüber Eisen und Chrom 5 mal größer.

Cadmium wird nur von den Phosphor-Polymeren 1 und 2 in größerem Umfang gebunden. Bei allen anderen Komplexbildnern liegen die Beladungswerte etwa gleich tief bei 0.25 mMol. Allerdings zeigt Polymer 1 auch hier trotz des hohen Beladungswertes keine Spezifität für Cadmium.

Quecksilber, Platin und Palladium werden sehr selektiv vom Polymer 5 gebunden. Im Vergleich zu den Beladungswerten von Kupfer, Nickel und Cadmium fallen die Edelmetalle durch etwa 10 mal größere Werte auf. Wahrscheinlich kann diese Spezifität noch durch Beladungen bei tieferen pH-Werten als 2.5 verbessert werden. Damit zeigen diese Versuche gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Komplexierungen von Edelmetallen durch schwefelhaltige Komplexbildner (4,102).

Obwohl auch Polymer 7 als schwefelhaltiger Komplexbildner eingestuft werden kann, zeigt dieser keine Spezifität für Edelmetalle. Die ausgeprägte Uran-Komplexierung kann nicht auf den hohen Anteil an Acrylsäure zurückzuführen sein, da auch Polyacrylsäure Edelmetalle bevorzugt komplexiert(12).

Die begrenzte Wasserlöslichkeit sowie die geringen Beladungswerte könnten die Folge von starken Vernetzungen im Polymer sein. Unter diesen Voraussetzungen müßte dann mit beträchtlich veränderten Komoplexierungsverhalten gegenüber Komplexierungen an linearen Polymeren gerechnet werden.

Da sich Polymer 2 nur durch eine veresterte OH-Gruppe vom Polymer 1 unterscheidet, sind die beträchtlichen Kapazitätseinbußen möglicherweise auf veränderte sterische Bedingungen zurückzuführen. Um genauere Aussagen machen zu können müßten weitere Ester untersucht werden.

13. Angaben zu den Experimenten

13.1. Geräte

Elementar Analyser Model 240, Perkin Elmer

IR-Spektrograph "Infracord", Perkin Elmer

Selbstregistrierendes Spektralphotometer RPQ, Zeiss

NMR-Spektrometer Bruker WH 90 mit Computer-Einheit BNC 28

NMR-Spektrometer Bruker WP 60

UF-Zellen 401 S, 420 mit Konzentrations-Dialyse-Wähler

CDS 10, Amicon, Oosterhout, Holland

UF-Membranen PM-10, Amicon, Oosterhout, Holland

Atomabsorptionsspektrometer 1248, Beckmann

Schmelzpunktbestimmungsapparat Monoskop N, Dr. Tottoli

Single Channel Analyser Modell SCA-N-2A, Elscint

Laserlicht-Streuphotometer KMX-6, Chromatix

Massenspektrometer MAT 711 Varian, Bremen

13.2. Reagenzien

Die Grundchemikalien und Reagenzien wurden von folgenden Stellen bezogen:

BASF AG, Ludwigshafen (Grundchemikalien)

Fluka AG, Buchs, Schweiz (N-Methylisothiocyanat; Allylthioharnstoff)

Merck, Darmstadt (Grundchemikalien)

Merck-Schuchhard, München (Pyridincarbaldehyd-(2))

Vinylsuccinimid wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. K. Geckeler zur Verfügung gestellt.

13.3. Analysen

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts in Tübingen von Herrn H.J. Wurmstich und im Mikroanalytischen Laboratorium der Firma Ilse Beetz, Kronach durchgeführt.

Atomabsorption

Sämtliche Metallanalysen, außer Uran und Thorium, wurden mit Hilfe der Atomabsorption im Institut für Organische Chemie I durchgeführt.

Actinidenbestimmung

Die Uran- und Thorium-Analysen wurden mit einem Ein-Kanal-Analysator im Isotopenlabor der Universität Tübingen durchgeführt.

Molekulargewichte

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte im Laboratorium der Firma CHROMATIX GMBH, Neckargmünd-Dilsberg, und im Polymerlabor der Firma BASF AG, Ludwigshafen.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden von Herrn Schmidt im Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden von Herrn Dr. K. Albert aufgenommen.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden von Herrn H. Bartholomä aufgenommen.

Den Herren sei an dieser Stelle für ihre Mühe gedankt

13.4. Arbeitsvorschriften

Synthese von 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid

Die Darstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid erfolgt analog Kinnear und Perren (59).

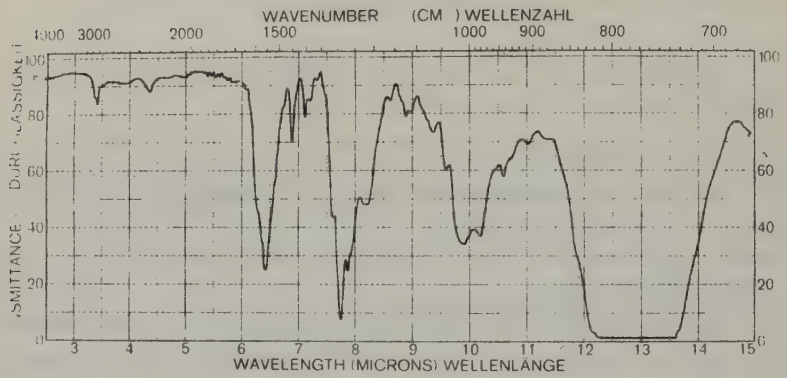
Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 66 g Aluminiumchlorid, 24.5 g 1,2-Dichlorethan und 68.5 g Phosphortrichlorid wird unter kräftigem Rühren drei Stunden auf 90°C erhitzt. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und noch 12 Stunden gerührt.
Zur Hydrolyse wird die Reaktionslösung in 650 ml Methylenchlorid aufgenommen und auf - 20°C gekühlt. Durch einen Tropftrichter werden 63 ml Wasser zugegeben. Dabei ist die Tropfgeschwindigkeit so niedrig zu halten, daß die Gesamtmenge an Wasser in 2 Stunden zutropft. Bei gleicher Temperatur wird noch 2 Stunden gerührt und die Lösung vom Niederschlag abgesaugt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird das Produkt bei 0.5 Torr destilliert.

Ausbeute: 29.5 g (65 % d.Th.)
$Kp._{0.5}$ 49°C; Lit.: $Kp._{6}$ 76°C
Elementaranalyse: $C_2H_4Cl_3OP$ MG 180

ber.:	C	13.33	H	2.22	Cl	58.33	P	17.22
gef.:	C	11.90	H	2.08	Cl	53.13	P	19.67[+]

[+] Die Abweichungen sind größtenteils darauf zurückzuführen, daß das Destillationsprodukt nachweislich stets auch Vinylphosphonsäure enthält.

Abb. 12: IR-Spektrum von 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid



Synthese von Vinylphosphonsäure-dichlorid

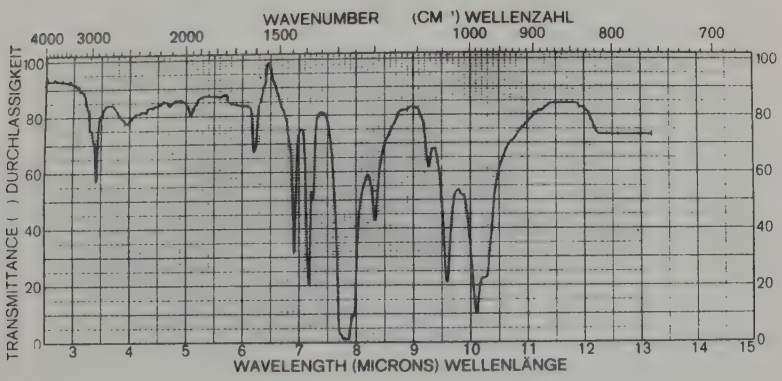
Die Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgt nach Rochlitz und Vilcsek mit Triethylamin (63).

21 g 2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid werden in 75 ml Äther gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur allmählich 16.19 ml Triethylamin, und rührt noch 2 Stunden. Man filtriert dann das Aminhydrochlorid ab, engt die Ätherlösung im Vakuum ein und destilliert das Produkt bei 0.5 Torr.

Ausbeute: 11 g (65 % d.Th.)
$Kp._{0.5}$ 30°C; Lit.: $Kp_{5.5}$ 57°C
Elementaranalyse: $C_2H_3Cl_2OP$ MG 144

ber.:	C	16.67	H	2.08	Cl	48.61	P	21.53
gef.:	C	15.21	H	1.96	Cl	47.50	P	20.08

Abb. 13: IR-Spektrum von Vinylphosphonsäure-dichlorid



Synthese von Vinylphosphonsäure

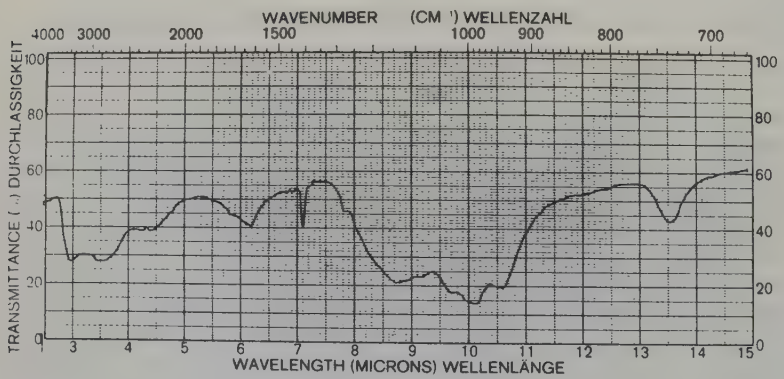
19.0 g Vinylphosphonsäure-dichlorid werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 4.68 ml Wasser. Nach 14 Stunden ist die Hydrolyse beendet, und die Vinylphosphonsäure setzt sich am Boden des Gefäßes ab. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und der Rückstand bei 1 Torr und 35°C getrocknet.

Ausbeute: 13.45 g (95 % d.Th.)
leicht gelb gefärbtes, hochviskoses Produkt

Elementaranalyse: $C_2H_5O_3P$ MG 108

ber.:	C	22.22	H	4.63	P 28.70
gef.:	C	19.12	H	4.44	P 22.76

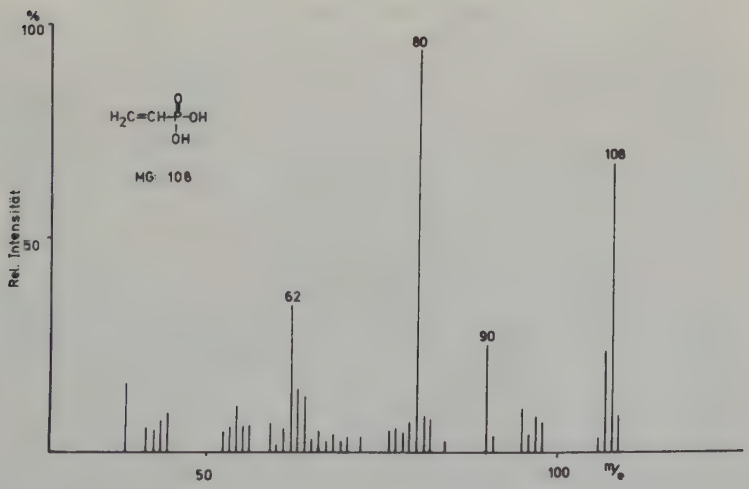
Abb. 14 IR-Spektrum von Vinylphosphonsäure



Tab. 13: Interpretation der wichtigsten Ionen des Massenspektrums von Vinylphosphonsäure

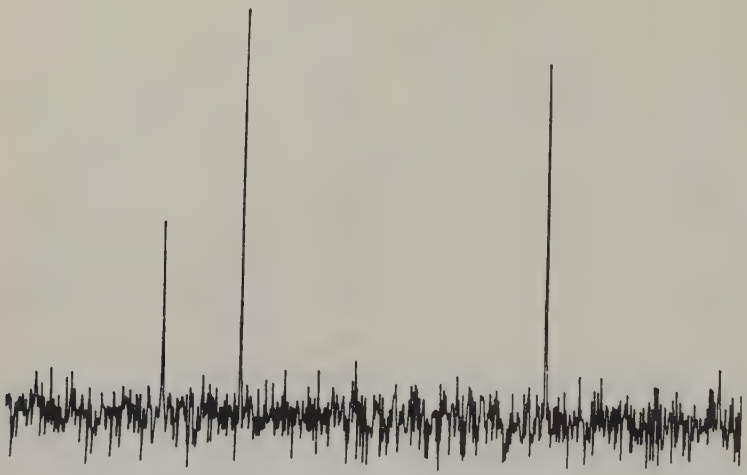
m/e	Interpretation
108	$M^{+\cdot}$
90	$M^{+\cdot} - H_2O$
80	$M^{+\cdot} - C_2H_4$
62	$M^{+\cdot} - (C_2H_4 + H_2O)$

Abb. 15: Massenspektrum von Vinylphosphonsäure



Direkteinlaß; Ionisierungsenergie: 70 eV
Ionenquellentemperatur: 170°C

Abb. 16: ^{13}C-NMR-Spektrum (15.08 MHz; ^{1}H-Breitband-entkoppelt) von Vinylphosphonsäure in D_2O



Polymerisation der Vinylphosphonsäure

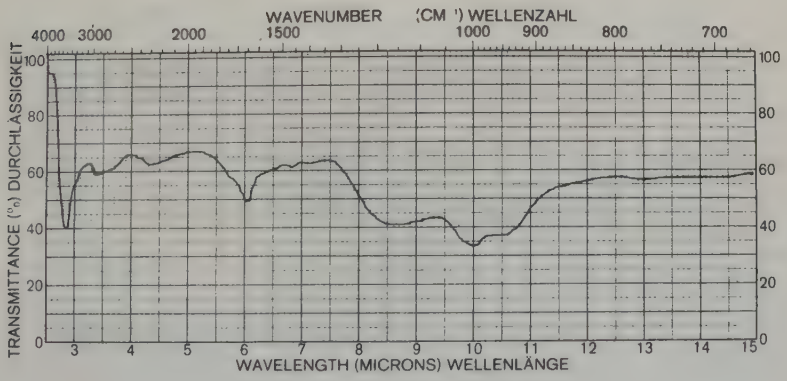
13 g Vinylphosphonsäure werden mit 130 mg AIBN versetzt und in eine Glasampulle gefüllt. Die Polymerisation erfolgt unter Sauerstoffausschluß bei 62°C. Nach 24 Stunden wird das Polymerisat abgekühlt, in Wasser gelöst und über einer PM-10-Membran ultrafiltriert. Das Retendat wird im Vakuum eingeengt und gefriergetrocknet.

Ausbeute: 11.83 g farbloses Polymer

Elementaranalyse: $(C_2H_5O_3P)_n$ MG $(108)_n$

ber.:	C	22.22	H	4.63	P	28.70
gef.:	C	20.10	H	4.51	P	24.01

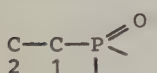
Abb. 17: IR-Spektrum von Polyvinylphosphonsäure



Tab. 14: ^{1}H-Verschiebungen von Vorstufen der Polyvinylphosphonsäure in ppm
Standard: TMS

				Lösungsmittel
2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid		3.05 m	3.80 m	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure-dichlorid	1.61 d	1.89 d	4.43 m	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure	1.10 d	1.29 d	3.69 m	D_2O

Tab. 15: ^{13}C-Verschiebungen der Polyvinylphosphonsäure und ihrer Vorstufen in ppm
Standard: Trimethylsilylpropionsäure

	C-1	C-2	Lösungsmittel
2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid	45.09 d	35.63 s	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure-dichlorid	56.94 d	18.61 s	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure	50.59 d	21.10 s	D_2O
Polyvinylphosphonsäure	38.57 s[+]	32.09 s	D_2O

[+] Das Signal erscheint sehr breit, so daß es sich hier wahrscheinlich um ein nicht aufgelöstes Dublett handelt

Tab. 16: ^{31}P-Verschiebungen der Polyvinylphosphonsäure und ihrer Vorstufen in ppm (122,123)
Standard: Phosphorsäure

		Lösungsmittel
2-Chlorethanphosphonsäure-dichlorid	42.03	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure-dichlorid	46.22	$CDCl_3$
Vinylphosphonsäure	19.98	D_2O
Polyvinylphosphonsäure	32.94	D_2O

Beladung der Polyvinylphosphonsäure

Es werden jeweils 100 mg Polymer in 300 ml Wasser gelöst und 1000 ml 100 ppm Metallsalz-Lösung angesetzt. Beide Lösungen werden auf den gewünschten pH eingestellt und durch tropfenweise Zugabe der Metallsalzlösung zur Polymerlösung bei konstantem Volumen ultrafiltriert. Nach Beladung des Komplexbildners wird in einem "wash-out-Prozess" durch tropfenweise Wasserzugabe nicht gebundenes Metall aus der Polymerlösung ausgetragen. Wenn im Diafiltrat keine Metallionen mehr feststellbar sind, wird die Polymerlösung im Vakuum eingeengt und lyophilisiert.

Elektrolytische Regenerierung der beladenen Polyvinylphosphonsäure

1) PVPS-Cu^{2+} 400 mg PVPS-Cu^{2+} werden in 500 ml 0.5 n KCl-Lösung gelöst.
Elektroden: Pt-Netzelektroden
Abscheidungspotential: - 1.05 Volt
Versuchszeit: 4 Stunden
pH: 6
Abgeschiedene Metallmenge: 45 mg = 55 % d. Gesamtgehaltes

2) PVPS-Cd^{2+} 500 mg PVPS-Cd^{2+} werden in 500 ml 0.5 n KCl-Lösung gelöst.
Elektroden: Pt-Netzelektroden
Abscheidungspotential: - 0.85 Volt
Versuchszeit: 4 Stunden
pH: 6
Nach 2 Stunden waren bereits 95 % des Metalls abgeschieden.

Synthese des Monoimidazolids der Vinylphosphonsäure und seines Natriumsalzes

a) Natriumsalz

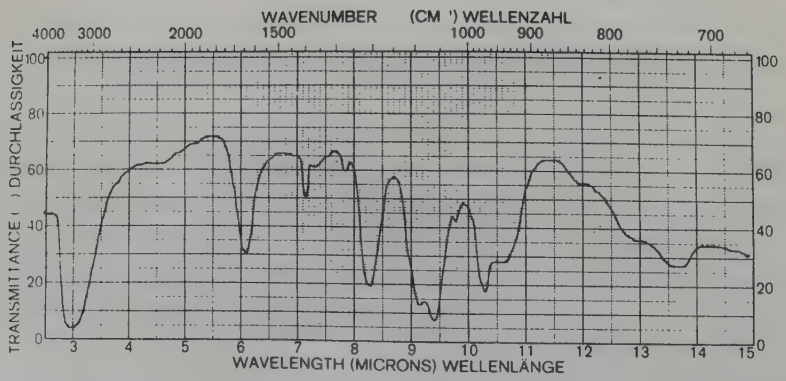
444.96 mg Vinylphosphonsäure werden unter Zusatz von 1.71 ml Triethylamin in 16 ml Acetonitril gelöst. Unter kräftigem Rühren werden bei Raumtemperatur 692 mg CDI zugegeben. Nach 3 Stunden liegt eine klare Lösung vor, in die 1.34 g Natriumjodid in 20 ml Aceton gegeben werden. Nach Absaugen der Lösung vom Niederschlag wird dieser mehrmals mit Aceton und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 459.7 mg (62 % d.Th.)
Smp.> 270°C

Elementaranalyse: $C_5H_6N_2O_2PNa$ MG 180

ber.:	C	33.33	H	3.33	N	15.56	P	17.22	Na	12.78
gef.:	C	32.15	H	3.11	N	14.26	P	16.71	Na	12.90

Abb. 18: IR-Spektrum von Natrium-Vinylphosphonat-Monoimidazolid



b) Monoimidazolid der Vinylphosphonsäure

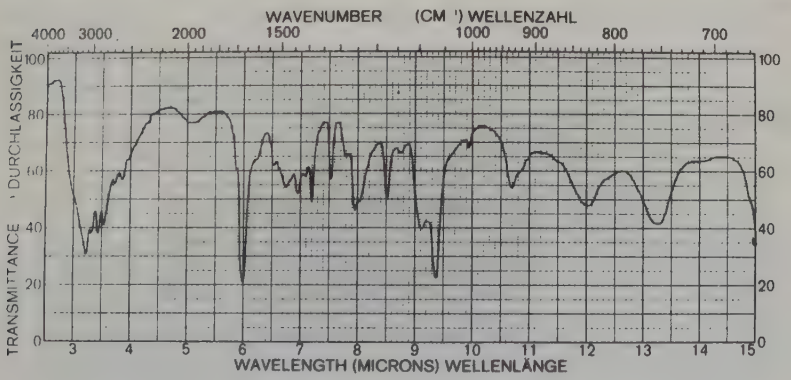
4.87 g CDI werden in 40 ml DMF gelöst und auf 100°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 1.715 g Vinylphosphonsäure in 5 ml DMF/5 ml Acetonitril gegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird nun abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.83 g (73 % d.Th.) gelbliches, hochviskoses Produkt

Elementaranalyse: $C_5H_7N_2O_2P$ MG 158

ber.:	C	37.97	H	4.43	N	17.72	P	19.62
gef.:	C	35.45	H	4.89	N	18.43	P	18.05

Abb. 19: IR-Spektrum von Vinylphosphonsäure-Monoimidazolid



Polymerisation und Alkoholyse des Monoimidazolids der Vinylphosphonsäure

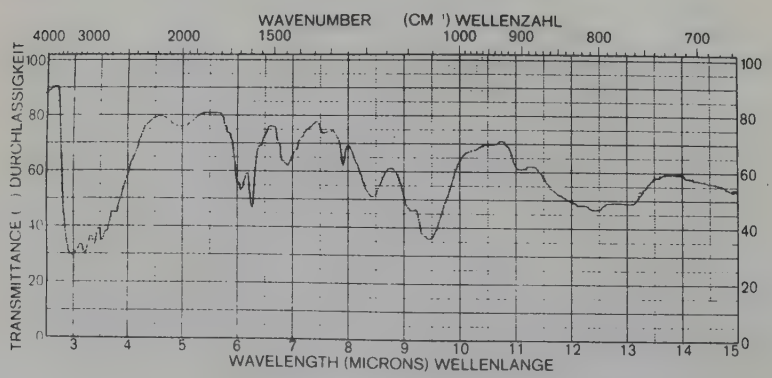
1.7 g Monoimidazolid werden mit 34 mg AIBN in eine Glasampulle gefüllt. Nach Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird die Ampulle unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Ölbad auf 65°C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Polymerisat in 50 ml Methanol aufgenommen und 8 Stunden auf 70°C erwärmt. Der überschüssige Alkohol wird abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, ultrafiltriert und lyophilisiert.

Ausbeute: 1.19 g mit MG $> 10^3$
Nach erneuter Ultrafiltration über eine Membran mit der Ausschlußgrenze 10^4 werden nur noch 0.40 g erhalten.

Elementaranalyse: $C_3H_7O_3P$ MG $(122)_2$

ber.:	C	29.51	H	5.74	P	25.40
gef.:	C	30.20	H	5.33	P	23.82

Abb. 20: IR-Spektrum von Polyvinylphosphonsäure-monomethylester



Beladung des Polyvinylphosphonsäure-monomethylesters

Die Beladung des Esters mit Kupfer(II) und Cadmium(II) erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Beladung von Polyvinylphosphonsäure.

Polymerisation von N-vinylsuccinimid

2 g N-vinylsuccinimid werden mit 20 mg AIBN innig verrieben und in eine Glasampulle gefüllt. Nach Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird die Ampulle unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Ölbad auf 65°C erwärmt. Nach Anlaufen der Reaktion (10 Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur) wird das Reaktionsgemisch 3.5 Stunden auf Reaktionstemperatur gehalten. Das Polymerisat ist eine aufgeschäumte, weiße Masse, die sich leicht pulverisieren läßt und in Chloroform gut löslich ist.

Reinigung des Polymerisats

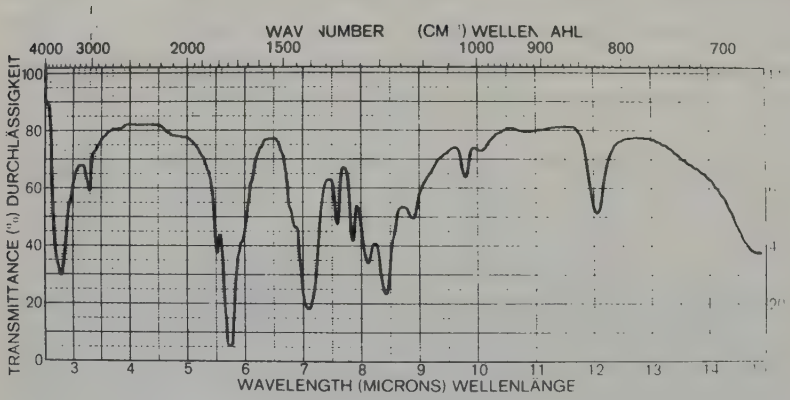
Das Polymerisat wird in Chloroform gelöst (5 %ige Lösung) und in die 20fache Menge Petroläther (30-50) unter ständigem Rühren tropfenweise zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Petroläther nachgewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g

Elementaranalyse: $C_6H_7N\,O_2$ MG $(125)_n$

ber.:	C	57.61	H	5.60	N	11.20
gef.:	C	55.79	H	5.42	N	10.58

Abb. 21: IR-Spektrum von Polyvinylsuccinimid



Hydrazinolyse von Polyvinylsuccinimid

3.6 g Polyvinylsuccinimid werden in 100 ml Hydrazinhydrat (100 %ig) und 20 ml Chloroform gelöst und 3 Tage bei 100°C gehalten. Nach Abziehen des überschüssigen Hydrazinhydrates am Rotationsverdampfer wird dem verbleibenden Rückstand tropfenweise Salzsäure zugesetzt bis pH 3 erreicht ist. Die Lösung wird noch 2 Stunden gerührt, ultrafiltriert und nach Einengen im Vakuum gefriergetrocknet.

Ausbeute: 2.2 g (96 % d.Th.)

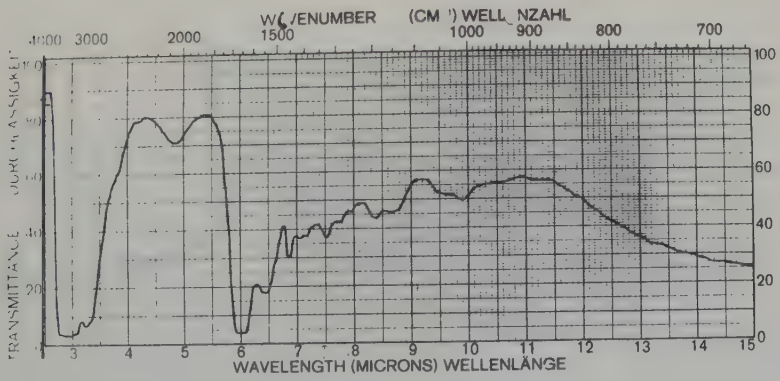
Elementaranalyse: C_2H_6NCl MG $(79)_n$

ber.:	C	30.20	H	7.60	N	17.69	Cl	44.58
gef.:	C	31.29	H	7.61	N	19.79	Cl	39.53

Die Berechnung erfolgt auf der Grundlage 100 %iger Hydrolyse und vollständiger Hydrochloridbildung.

Molmasse: $\bar{M}_n$ = 176 000 (membranosmometr. in 0.2 N NaCl-Lösung)

Abb. 22: IR-Spektrum von Polyvinylaminhydrochlorid



Darstellung von Polyvinylamin

Polyvinylaminhydrochlorid wird mit der äquimolaren Menge NaOH in absolutem Ethanol 12 Stunden geschüttelt. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert, die Lösung eingeengt und in Äther gefällt. Der Niederschlag wird in Wasser aufgenommen und ultrafiltriert. Nach Einengen der gereinigten Lösung und Lyophilisieren erfolgt die endgültige Trocknung über NaOH im Vakuum.

Elementaranalyse: C_2H_5N MG (43)

ber.:	C	55.81	H	11.63	N 32.56
gef.:	C	54.42	H	11.21	N 31.95

Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) von Polyvinylamin in D_2O. Meßtemperatur 27°C; über 33554 Scans akkumuliert.

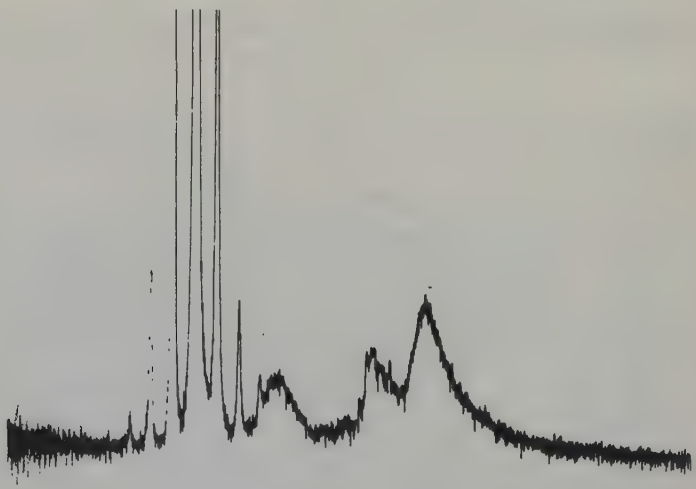


Abb. 24: ^{13}C-NMR-Spektrum (15.08 MHz; ^{1}H-Breitbandentkoppelt) von Polyvinylamin in D_2O. Meßtemperatur 27°C; über 106000 Scans akkumuliert.

Als interner Standard wurde Dioxan verwendet.

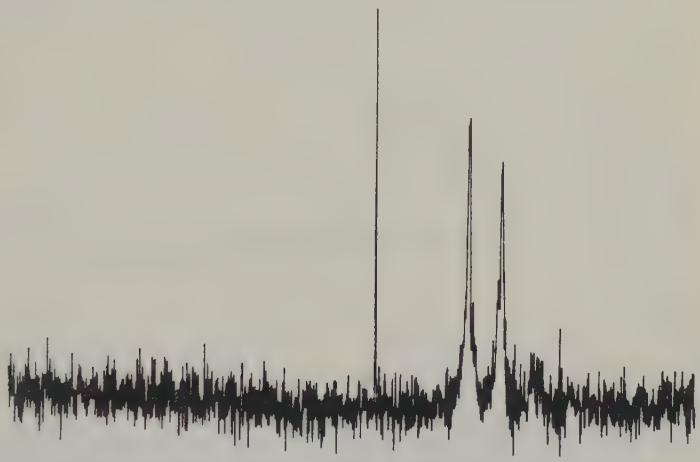
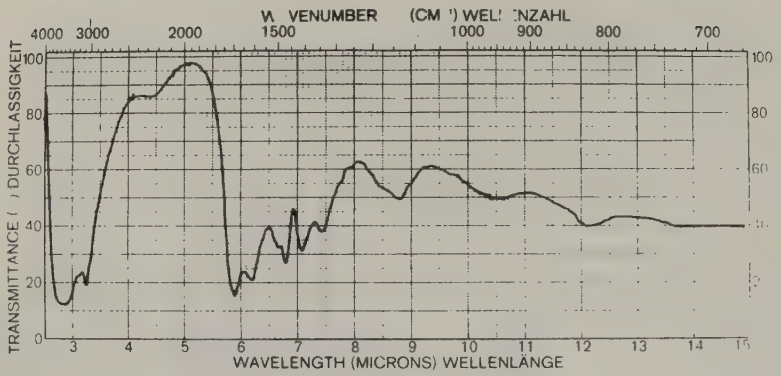


Abb. 25: IR-Spektrum von Polyvinylamin



Tab. 17: Zuordnung der ^{1}H-Resonanzsignale aus Abb. 23

- Werte	Protonen
2.09 ppm	CH_2 - Gruppe
2.69 ppm	CH - Gruppe
3.90 ppm	NH_3^+ - Gruppe

Tab. 18: Zuordnung der ^{13}C-Resonanzsignale aus Abb. 24

- Werte	Intensität	C-Atom
45.80 ppm	1155	$HC - NH_2$
37.55 ppm	2920	H_2C

Beladung des Polyvinylamins

Die Beladung erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie bereits unter "Beladung der Polyvinylphosphonsäure" dargelegt wurde.

Synthese von Poly(ethylenaminodiessigsäure)

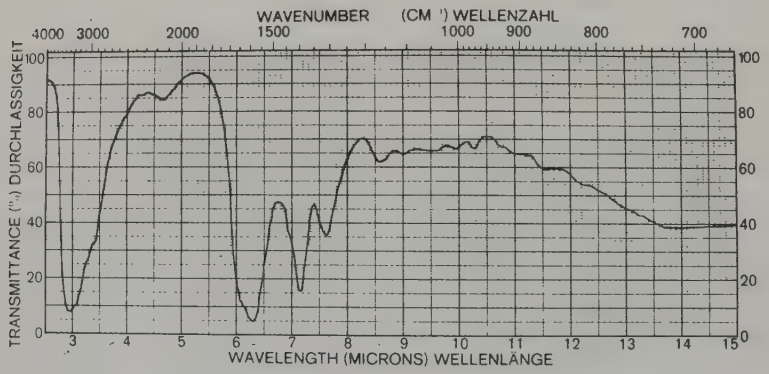
1.0 g Polyvinylaminhydrochlorid werden mit 1.418 g KOH in 60 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter kräftigem Rühren 1.20 g Chloressigsäure, die mit 0.709 g KOH in 20 ml Wasser gelöst ist. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei 50°C gehalten. Die Reinigung des Produktes erfolgt mittels Ultrafiltration.

Ausbeute: 1.57 g (89 % d.Th.)

Elementaranalyse: $C_8H_{12}N_2O_4K_2$ MG $(278)_n$

ber.:	C	34.53	H	4.32	N	10.07	K	28.06
gef.:	C	33.43	H	4.30	N	11.30	K	27.50

Abb. 26: IR-Spektrum von PVAm-diac



Beladung von Poly(ethylenaminodiessigsäure)

Die Beladung erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie bereits unter "Beladung der Polyvinylphosphonsäure" dargelegt wurde.

Synthese von Poly(ethylen-N-methylthioharnstoff)

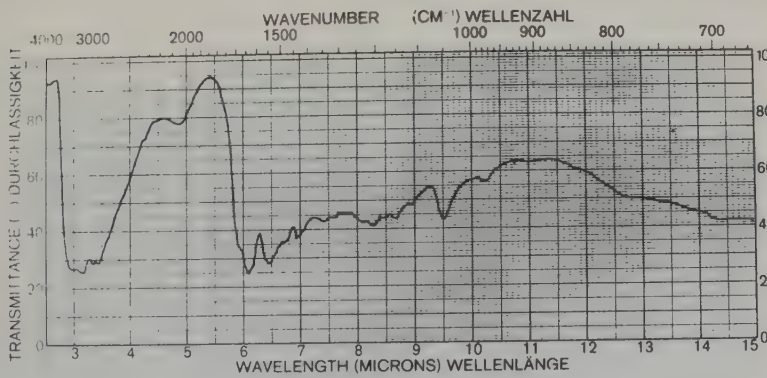
1.0 g Polyvinylaminhydrochlorid werden in 80 ml Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 924 mg N-Methylisothiocyanat in 8 ml Ethanol getropft. Die Lösung wird 24 Stunden unter Rühren bei 50°C gehalten, dann ultrafiltriert, im Vakuum eingeengt und lyophilisiert.

Ausbeute: 1.01 g (92 % d.Th.)

Elementaranalyse: $C_{12}H_{32}N_6Cl_4S$ MG $(444)_n$

ber.:	C	33.33	H	7.41	N	19.44	S	7.41	Cl	32.41
gef.:	C	34.69	H	7.21	N	20.34	S	7.57	Cl	30.10

Abb. 27: IR-Spektrum von PVAm-th.



Beladung von Poly(ethylen-N-methylthioharnstoff)

Vorschrift analog der Beladung von Polyvinylphosphonsäure.

Synthese von Poly(2-pyridal-ethylenimin)

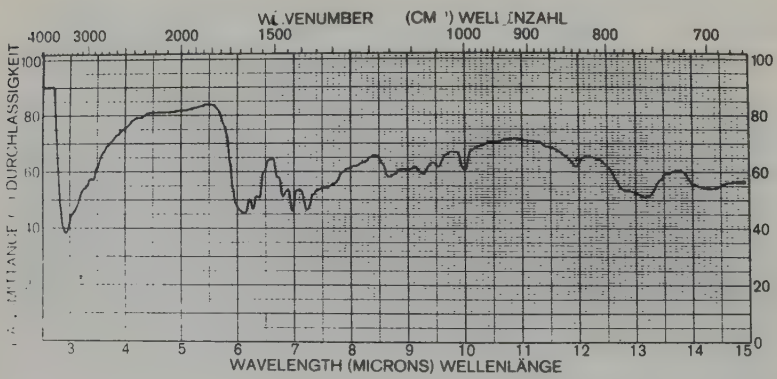
1.6 g Polyvinylaminhydrochlorid werden in 20 ml Wasser gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 3.2 g Pyridincarbaldehyd-(2) versetzt. Zu dieser Lösung werden langsam 1.7 g $NaHCO_3$ als konzentrierte wässrige Lösung getropft. Die so erhaltene Polymerlösung läßt man über Nacht stehen, verdünnt anschließend auf 300 ml und ultrafiltriert.

Ausbeute: 2.40 g (90 % d.Th.)

Elementaranalyse: $C_8H_8N_2$ MG $(132)_n$

ber.:	C	72.70	H	6.06	N	21.24
gef.:	C	70.49	H	5.96	N	20.03

Abb. 28: IR-Spektrum von PVAm-py



Beladung von Poly(2-pyridal-ethylenimin) mit Eisen(II)

100 mg Polymer werden in 300 ml Stickstoff-gesättigtem Wasser gelöst und die Lösung auf pH 6 eingestellt. Unter Stickstoff werden 200 mg $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ zugegeben und 2 Stunden gerührt. Der dunkelblaue Komplex wird unter Luftausschluß ultrafiltriert und gefriergetrocknet.

Elementaranalyse:

ber.:	3:1 Komplex						
	C	52.60	H	4.39	N	15.35	Fe 10.22
	2:1 Komplex						
	C	46.10	H	3.84	N	13.45	Fe 13.45
gef.:	C	46.31	H	3.67	N	13.21	Fe 12.51

Abb. 29: IR-Spektrum des polymeren Eisen(II)-diimin-Komplexes

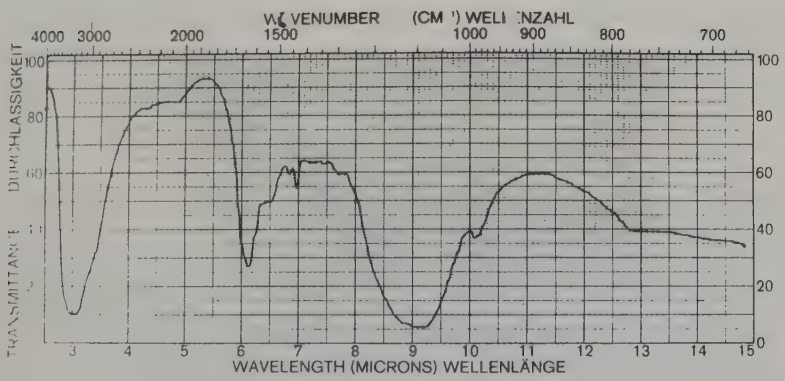


Abb. 30: UV-Spektrum des polymeren Eisen(II)-diimin-Komplexes

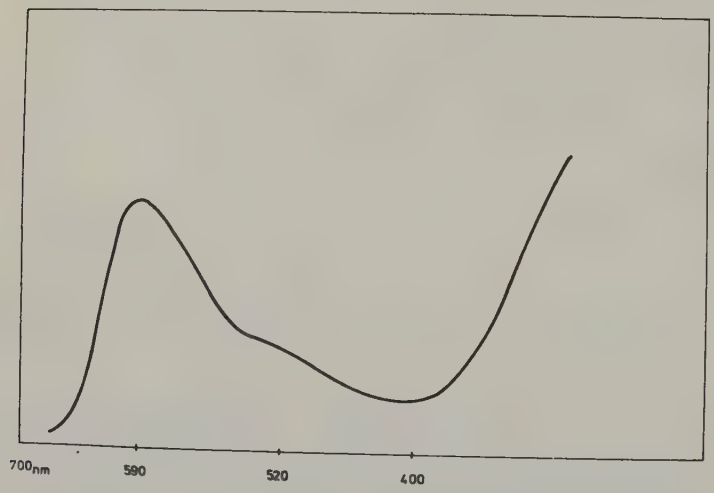
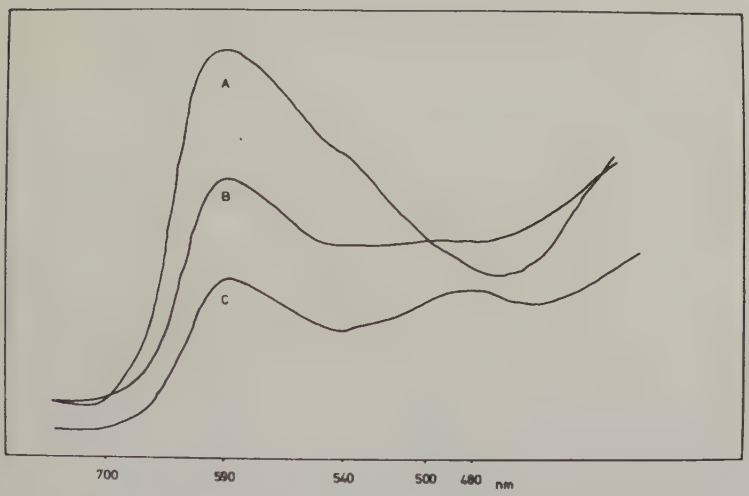


Abb. 31: UV-Spektrum zur Oxidation des Eisen(II) im polymeren Eisen(II)-diimin - Komplex

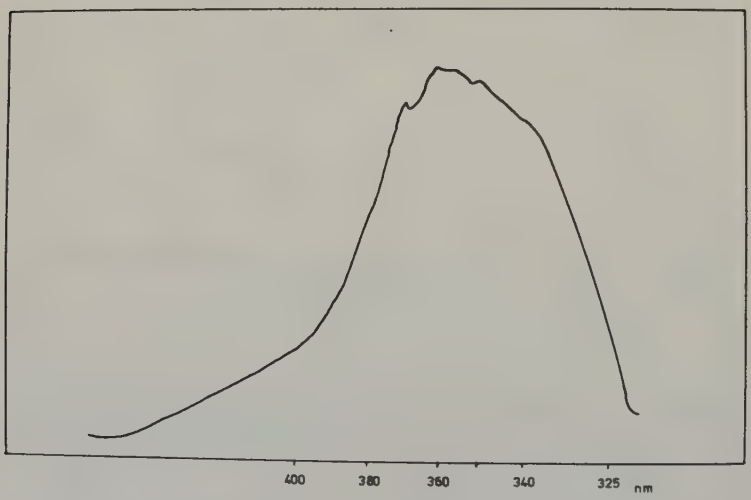


A) dunkelblaue Lösung B) grüne Lösung;1Stunde nach Zutritt von Luft C) gelbe Lösung;3 Stunden nach Zutritt von Luft

Beladung von Poly(2-pyridal-ethylenimin) mit Kupfer(II), Kobalt(II) und Nickel(II)

Vorschrift analog der Beladung von Polyvinylphosphonsäure

Abb. 32: UV-Spektrum des polymeren Kupfer(II)-diimin-Komplexes



Copolymerisation von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff

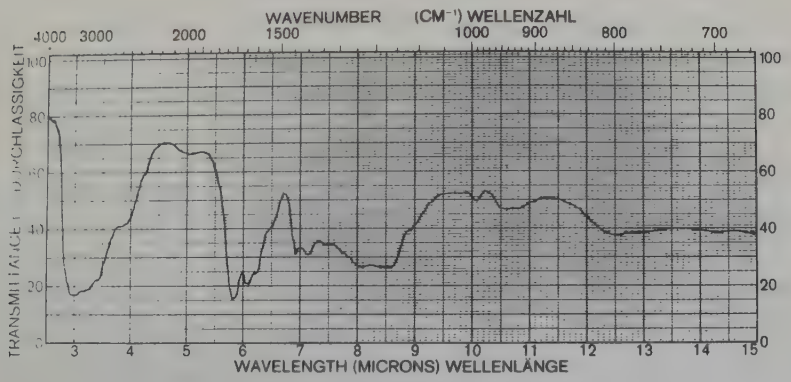
3.02 g Acrylsäure werden zusammen mit 2.44 g Allylthioharnstoff und 60 mg AIBN in eine Glasampulle gefüllt. Nach Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wird die Ampulle unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Ölbad auf 65°C erwärmt. Nach Anlaufen der Reaktion (5 Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur) wird noch 2 Stunden die Polymerisationstemperatur gehalten. Das Polymerisat wird in verdünnte Salzsäure aufgenommen und bei pH 2 ultrafiltriert.

Ausbeute: 2.62 g MG > 10^4

Elementaranalyse:

ber.:	2:1							
	C	46.15	H	6.15	N	10.77	S	12.31
	3:1							
	C	46.99	H	6.02	N	8.43	S	9.64
gef.:	C	42.30	H	6.00	N	7.73	S	9.29

Abb. 33: IR-Spektrum des Copolymerisates von Acrylsäure mit Allylthioharnstoff



14. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden wasserlösliche Polymere mit komplexbildenden Eigenschaften synthetisiert und Beladungsversuche mit verschiedenen Metallen in homogener Phase durchgeführt.
Es wurde untersucht, inwieweit die beladenen Polymere durch Elektro- und Protolyse zu regenerieren sind.

Die polymeren Komplexbildner wurden sowohl durch Polymerisation von Monomeren mit Komplexbildungseigenschaften als auch durch polymeranaloge Umsetzungen von funktionellen Polymeren mit niedermolekularen Komplexbildnern dargestellt.

Polyvinylamin zeigt keine ausgeprägte Selektivität bei der Metallkomplexbildung. Allerdings kann diese durch Einführung weiterer funktioneller Gruppen entscheidend verbessert werden. Durch Umsetzung zur Poly(ethylenaminodiessigsäure) ist eine beachtliche Selektivität für Kupfer zu erzielen. Die Derivatisierung mit N-Methylisothiocyanat liefert einen polymeren N-Methylthioharnstoff mit einer relativ guten Spezifität für Quecksilber, Platin und Palladium. Dabei erreicht Palladium mit 380 mg = 3.57 mMol bei pH 2.5 den höchsten Beladungswert.
Mit Pyridin-2-aldehyd reagiert Polyvinylamin nahezu quantitativ zum polymeren Pyridin-2-aldimin. Dieses Aldimin komplexiert bevorzugt Eisen(II) und bildet dabei einen dunkelblauen 2:1 Komplex mit einem magnetischen Moment von 2.26 BM bei Raumtemperatur.

Polyvinylphosphonsäure zeigt bei den meisten Metallen hohe Beladungskapazitäten aber keine bemerkenswerte Selektivität für ein einzelnes Metall oder eine bestimmte Gruppe von Metallen. Die größte Kapazität erreicht Cadmium bei pH 8 mit 510 mg = 4.54 mMol.

Durch Protolyse konnte Kupfer quantitativ vom Polyvinylamin gespalten werden. Bei der elektrolytischen Regenerierung konnten nur 40 % des Metalls abgespalten werden, wobei die Kapazität des Polymers beim wiederholten Einsatz dann weniger als die Hälfte der ursprünglichen betrug. Vergleichbare Ergebnisse brachten Elektrolyse-Versuche des PVAm-th-Hg- und PVPS-Cu-Komplexes. Lediglich die Cadmium-Abscheidung aus dem PVPS-Cd-Komplex verlief nahezu quantitativ und ohne merkliche Kapazitätseinbuße.

15. Literaturverzeichnis

1) K. Nomiyama,
Progress in Water Technology 7, 15 (1975)

2) U. Förstner, R. Stiefel,
Chem. Z. 102, 161 (1978)

3) R. Hering,
Chelatbildende Ionenaustauscher, Akademie-Verlag,
Berlin (1967)

4) E. Bayer,
Angew. Chem. 76, 76 (1964)

5) F. Martinola,
Chem.-Ing.-Tech. 51, 728 (1979)

6) G. Manecke,
Makromol. Chem. 110, 207 (1967)

7) W. Voelter,
Diplomarbeit Tübingen 1963

8) E. Breitmaier,
Diplomarbeit Tübingen 1964

9) P. Gupta,
Dissertation Tübingen 1968

10) G. Lange,
Dissertation Tübingen 1974

11) W. Jäger,
Dissertation Tübingen 1975

12) H. Eberhardt,
Dissertation Tübingen 1976

13) P.A. Grathwohl,
Dissertation Tübingen 1979

14) E. Bayer, K. Geckeler, K. Weingärtner,
Makromol. Chem., im Druck

15) K. Geckeler, K. Weingärtner, E. Bayer,
Prepr. Int. Symp. Polym. Amin. (JUPAC), Gent, Belgium
1979

16) E. Bayer, K. Weingärtner, K. Geckeler,
in "Polymere Amines and Ammonium Salts", Pergamon Press, Oxford 1980, in Vorbereitung
17) 1. und 2. Symposium über Membranstofftrennprozesse in Wissenschaft und Technik, Tübingen 1977 und 1979
18) H.-J. Bielig, E. Bayer,
Liebigs Ann. Chem. 580, 135 (1953)
19) H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano, L. Wirth,
Publ. Staz. zool. Napoli, 25, 26 (1954)
20) E. Bayer,
Experienta 12, 365 (1956)
21) E. Bayer,
Chimia 16, 333 (1962)
22) E. Bayer, H. Fiedler,
Liebigs Ann. Chem. 653, 149 (1962)
23) H.-G. Elias,
Makromoleküle, Hüthig-Wepf-Verlag, Basel-Heidelberg 1971
24) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern,
Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1971
25) E. Müller, H. Reuther,
Elektrochem. Praktikum, Th. Steinkopff Verlag Dresden, Leipzig 1953
26) G. Milazzo,
Elektrochemie, Springer Verlag, Wien 1952
27) V. Böhmer,
Chem. Z. 4, 169 (1974)
28) P.J. Flory,
J. Am. Chem. Soc. 61, 1518 (1939)
29) P.J. Flory,
J. Am. Chem. Soc. 64, 177 (1942)
30) J. Kalal et al.,
Angew. Makromol. Chem. 49, 93 (1976)
31) J.L. Hall,
J. Am. Chem. Soc. 82, 3303 (1960)

32) J.L. Harvey et al.,
J. Am. Chem. Soc. 71, 3641 (1949)
33) A.E. Martell et al.,
J. Am. Chem. Soc. 79, 3036 (1957)
34) F. Hein, W. Beerstecher,
Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 93 (1955)
35) M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn,
Polymeranalytik I, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977
36) J. Murata et al.,
Bull. Soc. Int. Chir. 1, 34 (1970)
37) U. Förstner, G. Müller,
Schwermetalle in Flüssen und Seen, Springer Verlag,
Berlin 1974
38) G. Rohde,
ANS-Mitteilungen 2 (1975)
39) L. Hartinger,
Wasser- und Abwasser-Forschung 1, 30 (1968)
40) H.W. Kauczov, H. Hoffmann,
Vom Wasser 48, 41 (1977)
41) J. Kalal et al.,
Angew. Makromol. Chem. 49, 93 (1976)
42) J.R. Van Wazer, C.F. Callis,
Chem. Rev. 58, 1011 (1958)
43) H. Krämer, G. Messwarb, W. Denk
DBP 1032 537 (1956), Farbwerke Hoechst AG
44) V.E. Ivanov, A. Levin,
Sintez i Modifik. Polimerov 1976, 72
45) G. Meßwarb, W. Denk, H. Scherer,
DBP 1027 879 (1956), Farbwerke Hoechst AG
46) S.V. Kinley, J.W. Rakshys,
J. Chem. Soc. 134, (1972)
47) W. Herbst, F. Roehlitz, H. Vilcsek,
DBP 1106 963 (1959), Farbwerke Hoechst AG
48) A. Levin, G. Romanov, B. Ivanov,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1972, 106

49) A. Levin, G. Romanov, B. Ivanov,
Vysokomol. Soedin. 16, 550 (1974)
50) E. Rodinowa, G. Kolesnikov,
Vysokomol. Soedin 3, 459 (1961)
51) F. Roehlitz, W. Starek, H. Vilcsek, J. Winter,
Franz. Pat. 1196 971 (1957), Farbwerke Hoechst AG
52) G. Kolesnikov, E. Rodinowa,
Vysokomol. Soedin 1, 641 (1959)
53) M.J. Kabatschnik,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1947, 233
54) L. Arcas, G. Matthews,
J. Chem. Soc. 4607 (1956)
55) J. Conat, A. Macdonald,
J. Am. C hem. Soc. 42, 2337 (1920)
56) J. Conat, B. Coyne,
J. Am. Chem. Soc. 44, 2530 (1922)
57) H. Vilcsek, F. Roehlitz,
DBP 1103 922 (1959), Farbwerke Hoechst AG
58) J. Clay,
J. Org. Chem. 16, 892 (1951)
59) A. Kinnear, E. Perren,
J. Chem. Soc. 3437 (1952)
60) K. Schimmelschmidt, W. Denk
DAS 1020 019 (1956) Farbwerke Hoechst AG
61) K. Schimmelschmidt, W. Denk
DAS 1023 034 (1956), Farbwerke Hoechst AG
62) F. Roehlitz, H. Vilcsek
DAS 1138 770 (1959), Farbwerke Hoechst AG
63) F. Roehlitz, H. Vilcsek
Franz. Pat. 1269 130 (1960), Farbwerke Hoechst AG
64) H. Massmann,
schriftliche Mitteilung vom 29.8.1977
65) P. Adrian,
schriftliche Mitteilung vom 31.8.1977

66) B. Welz,
Atomabsorptionsspektroskopie, Verlag Chemie,
Weinheim-New York 1975
67) M. Amos, J. Willis,
Spectrochimia Acta 22, 1325 (1966)
68) J. Marks, G. Welcher,
Anal. Chem. 42, 1033 (1970)
69) P. Crofts, G. Kosolapoff,
J. Am. Chem. Soc. 75, 3379 (1955)
70) A. Michaelis,
Liebigs Ann. Chem. 181, 265 (1976)
71) J. Conat, E. Jackson,
J. Am. Chem. Soc. 46, 1003 (1924)
72) G. Anderson, R. Paul,
J. Am. Chem. Soc. 80, 4423 (1958)
73) H. Staab, K. Wendel,
Chem. Ber. 93, 2902 (1960)
74) H. Staab,
Liebigs Ann. Chem. 609, 75 (1957)
75) H. Staab, F. Cramer, H. Schaller,
Angew. Chem. 71, 736 (1959)
76) F. Cramer, H. Schaller, H. Staab,
Chem. Ber. 94, 1612 (1961)
77) H. Schaller, H. Staab, F. Cramer,
Chem. Ber. 94, 1621 (1961)
78) F. Cramer, H. Schaller,
Chem. Ber. 94, 1634 (1961)
79) H. Staab,
Angew. Chem. 74, 407 (1962)
80) A. Levin, G. Romanov, B. Ivanov,
Vysokomol. Soedin 17, 766 (1975)
81) F. Sopin et al.,
Vysokomol. Soedin 19, 813 (1977)
82) G.D. Jones, J. Komlefer, K. Hawkins,
J. Org. Chem. 9, 500 (1944)

83) D.D. Reynolds, W.O. Kenyon,
J. Am. Chem. Soc. 69, 911 (1947)
84) Brit. 772 345 (1955),
Hercules Powder Company
85) R. Hart,
Makromol. Chem. 32, 51 (1959)
86) H. Rath, E. Hilscher,
Chem. Abstr. 59, 14131 f.
87) Z.J. Zkondae, A.F. Nikolaev,
Vysokomol. Soedin. 7, 101 (1965)
88) W. Storck, G. Manecke,
Makromol. Chem. 110, 207 (1967)
89) W.E. Hanford, H.B. Stevenson
U.S. 223 1905 (1941), 227 6840 (1942), 236 5340 (1944),
E.J. du Pont de Nemours & Company
90) S.S. Skorokhodow, A.A. Vansheidt,
Vysokomol. Soedin. 2, 1405 (1960)
91) F. Wolf et al.,
Makromol. Chem. 134, 241 (1970)
92) H.F. Mark, N.G. Gaylord,
Encyclopedia of Polymer Science and Technology,
Interscience Publishers, John Wiley & Sons,
Inc., 1971 Vol. 14, 251
93) A.F. Nikolaev, S.G. Bondarenko,
Vysokomol. Soedin. 7, 1822 (1965)
94) A.F. Nikolaev, V.M. Bondarenko,
Vysokomol. Soedin. 146 (1964)
95) A.T. Blomquist, W.J. Tapp, J.R. Johnson,
J. Am. Chem. Soc. 67, 1519 (1945)
96) L.M. Lopukhinski, L.M. Bondarenko, V.M. Nikolaev,
Chem. Abstr. 87, 39858 g
97) K. Weingärtner,
Diplomarbeit Tübingen 1977
98) A.E. Martell, M. Calvin,
Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Verlag
Prentice-Hall, New York 1952

99) Ethylendiamintetraessigsäure als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie, Angew. Chem. 69, 707 (1957)
100) G. Schwarzenbach et al., Helv. Chim. Acta, 29, 364 (1946)
101) H. Ley, Z. Elektrochem. 10, 954 (1904)
102) A. Lewandowski, W. Szezepaniak, Z. analyt. Chem. 202, 321 (1964)
103) F. Blau, Monatsh. Chem. 10, 367 (1889)
104) P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc. 75, 2163 (1953)
105) W.W. Brandt et al., Chem. Revs. 54, 959 (1954)
106) H. Busch, J.C. Bailar, J. Am. Chem. Soc. 78, 1137 (1956)
107) C. Stoufer, H. Busch, J. Am. Chem. Soc. 78, 6016 (1956)
108) G. Bähr, H. Thämlitz, Z. anorg. allg. Chem. 282, 3 (1955)
109) G. Bähr, H.-G. Döge, Z. anorg. allg. Chem. 292, 119 (1957)
110) E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 (1957)
111) E. Figgins, H. Busch, J. Phys. Chem. 65, 2236 (1961)
112) P. Krumholz, Structure and Bonding 9, 139
113) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974
114) H. Goodwin, N. Sylva, Australian J. Chem. 21, 83 (1968)
115) R. Dosser et al., J. Chem. Soc. 810 (1969)

116) N. Sylva, H. Goodwin,
Australian J. Chem. 20, 479 (1967)
117) W. Baker, R. Garland,
Progress in Coordination Chemistry, 599 Elsevier
Publishing Company, Amsterdam 1968
118) J. Dezsi et al.,
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1661 (1969)
119) E. König, H. Schläfer,
Z. Phys..Chem. 34, 355 (1962)
120) K. Yamasaki,
Bull. Chem. Soc. Japan 12, 390 (1937)
121) E. Bayer, G. Häfelinger,
Chem. Ber. 99, 1689 (1966)
122) R. Jones, R. Katritzky,
Angew. Chem. 74, 60 (1962)
123) E. Fluck,
Chemiker Z. 96, 517 (1972)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Häfelinger,
H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung,
S. Kemmler-Sack, W. König, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug,
U. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier,
E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann,
G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, H. Schott,
F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Straub, E. Stumpp,
H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil.

Lebenslauf

Am 4.10.1947 wurde ich als Sohn des Landwirts Wilhelm Weingärtner und seiner Ehefrau Lina, geborene Rohlfing, in Lübbecke geboren.
Nach achtjährigem Besuch der Volksschule in Holzhausen begann ich 1962 eine Tischlerlehre, die 1965 mit der Gesellenprüfung abgeschlossen wurde. Danach war ich ein Jahr als Praktikant im Hochbau beschäftigt.

Von 1963 bis 1966 besuchte ich einen Abendkurs der Berufsaufbauschule in Lübbecke, der mit der Fachschulreifeprüfung im September 1966 abschloss.

Es folgte eine zweijährige Dienstzeit bei der Bundeswehr.

Ab September 1968 besuchte ich das Westfalen-Kolleg in Bielefeld und legte dort 1971 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1971 begann ich mit dem Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen, wo ich 1973 die Vorprüfung und 1977 die Diplomprüfung in Chemie bestand. Die vorliegende Doktorarbeit wurde in der Zeit von April 1977 bis Juni 1979 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer im Chemischen Institut der Universität Tübingen mit dem Titel "Synthese und Derivatisierung von wasserlöslichen, komplexbildenden Polymeren" durchgeführt.

lifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21